Über

die quantitative Bestimmung des

Arsens und Antimons

als Schwefel-Verbindungen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ernst Leher

Diplom-Ingenieur aus Kitzingen a. M.

Referent:	Korreferent:
Prof. **Dr. Andreas Lipp.**	Prof. **Dr. Wilhelm Muthmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 18. März 1904.

Augsburg.

Druck von Ph. J. Pfeiffer.

1904.

Über

die quantitative Bestimmung des

Arsens und Antimons

als Schwefel-Verbindungen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ernst Leher

Diplom-Ingenieur aus Kitzingen a. M.

Referent:	Korreferent:
Prof. **Dr. Andreas Lipp.**	Prof. **Dr. Wilhelm Muthmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 18. März 1904.

Augsburg.

Druck von Ph. J. Pfeiffer.

1904.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es möge mir gestattet sein, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann und Dr. Andreas Lipp für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen. Herrn Assistenten Dr. Karl Daniel bitte ich, für die in so reichem Masse gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank entgegennehmen zu wollen.

Die quantitative Bestimmung des Arsens und des Antimons in Form ihrer Sulfide war schon wiederholt Gegenstand eingehender Studien erfahrener Analytiker. Ich nenne hier nur die grundlegenden Arbeiten von ROSE (1829), BUNSEN (1878), BRAUNER und TOMICEK (1885, 1895) und THIELE (1890), deren jede einen Markstein in der fortschreitenden Entwicklung unserer Kenntnisse über dieses offenbar schwierige Gebiet darstellt. Da sich die Ergebnisse dieser Untersuchungen in wesentlichen Punkten z. T. widersprechen, ohne dass bis jetzt eine nach allen Seiten befriedigende Aufklärung erfolgte, da ferner, jedenfalls als Reaktion auf unzweifelhaft vorhandene Unsicherheiten, die Tendenz zu Tage tritt, die Wägungsform als Sulfid durch eine andere stabilere ($Mg_2\ As_2\ O_7$, $Sb_2\ O_4$) zu verdrängen, so glaubte ich im Zusammenhang mit Erfahrungen, die in letzter Zeit im hiesigen analytischen Laboratorium bei der Analyse eines Fahlerzes und eines Arsennickelkieses gemacht wurden, wobei trotz peinlicher Einhaltung der bekannten Vorschriften grössere Schwankungen in den Resultaten weder zu vermeiden noch zu erklären waren, hinreichend begründeten Anlass zu haben, in einer zusammenfassenden Untersuchung die bisher in Vorschlag gebrachten Methoden zur Fällung der Sulfide von Arsen und Antimon, sowie deren Ueberführung in wägbare Form einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Eine derartige Revision war umso mehr geboten und wünschenswert, als sie gewissermassen die Voraussetzung zur Lösung eines weiteren und höchst wichtigen Problems, nämlich einer vergleichenden Untersuchung über die Brauchbarkeit der zur quantitativen Trennung beider Elemente empfohlenen Methoden bildet.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, die für die Fällung der Sulfide des Arsens und des Antimons, sowie deren weitere Behandlung vorgeschlagenen und in die analytische

Praxis aufgenommenen Verfahren auf ihre Zweckmässigkeit zu untersuchen, durch planmässiges Variieren einzelner Versuchsbedingungen die günstigsten Arbeitsverhältnisse zu ermitteln, die Technik der Methoden, so weit sie sich einer Verbesserung fähig und bedürftig erweist, praktisch auszugestalten, sowie die in neuerer Zeit veröffentlichten, hier einschlägigen Methoden, insoferne sie nicht bereits Gegenstand der Kritik bildeten, auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen.

Kontroll-Material.

Als Ausgangssubstanz diente „ANTIMONOXYD“ (garantiert rein) von E. MERCK in DARMSTADT; es löste sich leicht und vollständig in 20prozentiger Salzsäure und in Weinsäure, schwer in Kalilauge, leicht jedoch nach Zugabe von Weinsäure. Die qualitative Analyse ergab nur einen ganz minimalen Eisengehalt (sehr schwache Rhodanreaktion bei Anwendung grösserer Substanzmengen); Arsen lies sich weder nach PILOTY-STOCK, noch nach FISCHER, noch nach NEHER (Literaturangaben s. später) nachweisen.

Für die Untersuchungen über die Bestimmung von Arsen diente ursprünglich ARSENIGE SAEURE („Acidum arsenicosum pro analysi in Stücken“) von der Münchner Firma Dr. BENDER und Dr. HOBEIN, welche nach den ersten Untersuchungen als chemisch rein bezeichnet werden musste. Bei der weiteren Ausarbeitung machte ich jedoch die Beobachtung, dass nach der Fällung der Arsensäure als Pentasulfid aus stark salzsäurehaltiger Lösung sich stets beim Vermischen des Waschwassers mit dem Filtrate eine gelbrote bis dunkelrote Trübung zeigte, welche bei stärkerer Verdünnung noch zunahm; die Flüssigkeit hinterliess beim Abfiltrieren auf dem Filter einen Rückstand, der sich als Antimonsulfid ($Sb_2 S_3$, entsprechend 0,68% $Sb_2 O_3$, berechnet auf $As_2 O_3$) erwies. Das daraufhin von der Firma E. MERCK in DARMSTADT bezogene, garantiert reine „Acidum arsenicosum purum totum, **antimonfrei**“ zeigte dieselben Erscheinungen, wenn auch in abgeschwächtem Grade. Zur genauen Bestimmung des Antimongehaltes wurden zwei Proben nach der von KOEHLER angegebenen, von mir modifizierten Trennungs-

methode analysiert. Die abgewogene Substanz wurde zu diesem Zweck mit Salpetersäure oxydiert und aus stark salzsaurer heisser Lösung das Arsen als Pentasulfid durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom gefällt. Das Filtrat wurde mit Wasser stark verdünnt und nach erneuter kurzer Behandlung mit Schwefelwasserstoff das abgeschiedene Antimonsulfid filtriert und nach dem Erhitzen im Kohlensäurestrom als $Sb_2 S_3$ gewogen.

$As_2 O_3$ abgewogen:	Gefunden: $Sb_2 S_3$	$Sb_2 O_3$	% $Sb_2 O_3$
0,7567 gr	2,7 mgr	2,3 mgr	0,31%
0,7852 gr	2,8 mgr	2,4 mgr	0,31%

Da die Beschaffung tatsächlich antimonfreier arseniger Säure nicht möglich und die Darstellung solcher, bez. die Reinigung des käuflichen Materials mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft zu sein schien, gelangte bei sämtlichen Versuchen das MERCK'sche Präparat zur Anwendung, jedoch unter steter Berücksichtigung der Verunreinigung. Dieses Verfahren bot den Vorteil, dass in einer grossen Reihe von Untersuchungen das Verhalten kleiner Antimonmengen neben viel Arsen studiert und kontrolliert werden konnte, ein Fall, der bisher nicht genügend beachtet worden war. Einen Beweis für die Vorzüge dieser Abweichung von der Regel, statt eines absolut reinen Präparates ein solches mit geringen Beimengungen anzuwenden, bietet schon die Tatsache, dass nach den bei diesen Proben gesammelten Erfahrungen in mehreren arsenhaltigen Mineralien kleine Antimonmengen, die bisher übersehen worden waren, nachträglich aufgefunden und bestimmt werden konnten.

Von den 3 Modifikationen der arsenigen Säure, welche sich hinsichtlich ihrer krystallographischen Beziehungen unterscheiden, wählte ich die durch grössere Löslichkeit ausgezeichnete glasige oder amorphe; es wurden die daran befindlichen undurchsichtigen Stellen (von krystallinischer arseniger Säure) möglichst entfernt, sodann die rein glasigen Stücke in einer Achatschale fein pulverisiert und über Schwefelsäure getrocknet. Es zeigte sich jedoch, dass das Pulver in verdünnter Salzsäure sehr schwer, weniger schwierig in konzentrierter Salzsäure, fast gar nicht aber in Wasser löslich war: die glasige Modifikation war durch

die Zerkleinerung in die schwer lösliche krystallinische übergegangen*). Als Lösungsmittel für das Arsentrioxyd diente reinstes Aetzkali von E. MERCK-DARMSTADT, durch welches es glatt in Lösung ging.

---

*) Bestätigt fand ich diese Beobachtung in einer Notiz in GRAHAM-OTTO's CHEMIE Band II, 463, deren Wortlaut ich hier wiedergeben will: „. . . Die Zerkleinerung, welche die Auflösung der undurchsichtigen Säure" ($As_2 O_3$) „beschleunigt, ohne ihr eine grössere Löslichkeit zu geben, vermindert die Löslichkeit der glasigen Säure beträchtlich, indem diese beim Zerreiben oder bei der Berührung mit Wasser in die undurchsichtige krystallinische Modifikation übergeht. Glasige Säure, welche durch langsame Umsetzung oder durch Einwirkung von Ammoniak" (vergl. ibid. Seite 469, oben,) „in krystallinische, undurchsichtige übergegangen ist, verhält sich zu Wasser ebenso wie die aus Wasser krystallisierte. Nach den Versuchen von A. BUCHNER (N. REP. PHARM. **22**, 265) löst sich 1 Teil krystallisierte Säure in ungefähr 335 Teilen Wasser von ungefähr 15° C bei eintägiger Behandlung, 1 Teil amorphe Säure braucht bei gleicher Behandlung 108 Teile Wasser zur Lösung. 1 Teil krystallisierte Säure ist gelöst in ungefähr 46 Teilen Wasser, wenn die Lösung in der Siedehitze bereitet und dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15° C überlassen wurde. 1 Teil der amorphen Säure bleibt, auf dieselbe Weise behandelt, in nahezu 30 Teilen Wasser gelöst."

I. Teil.

Untersuchungen über die quantitative Bestimmung von

Antimon

als Tri- und als Pentasulfid.

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES ANTIMONS ALS TRISULFID.

Nach H. ROSE (HANDBUCH DER ANALYTISCHEN CHEMIE, 6. Auflage, **2**, 295; 1871) wird das Antimon gefällt, indem man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt und „an der Luft oder bei höchst gelinder Wärme so lange stehen" lässt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist; „durch diese Massregel sollen die letzten Spuren des in Schwefelwasserstoff-haltigem Wasser gelöst bleibenden Sulfides niedergeschlagen werden." Das bei 100° C getrocknete Trisulfid enthält noch Wasser, dessen Menge jedoch noch nicht 1%, gewöhnlich $^1/_2$ bis $^2/_3$, ausmacht. Daraus das Antimon zu berechnen, ist daher nicht ganz zu empfehlen; besser ist es, das Sulfid anfangs in einem langsamen Kohlensäurestrom gelinde und dann allmählich bei 200—230° C zu erhitzen, wobei etwa vorhandener Schwefel, sowie das Wasser verflüchtigt wird. Die Operation wird in dem bekannten „Rose-Tiegel" vorgenommen.

FRESENIUS (HANDBUCH DER QUANTITATIVEN ANALYSE, 5. Auflage, **1**, 295) fällt aus der mit Salzsäure und Weinsäure versetzten Lösung mit Schwefelwasserstoff das Antimon, stellt an einen mässig warmen Ort und leitet nach einiger Zeit Kohlensäure ein, um die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffs zu verdrängen. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit

Schwefelwasserstoffwasser gut gewaschen und bei 100° C getrocknet. Ein Teil des vom Filter losgelösten Sulfides wird im Porzellanschiffchen im Kohlensäurestrom erhitzt, bis Schwarzfärbung eintritt. Auf diese Weise wurden bei dem bei 100° C getrockneten Sulfid 102, bei dem im Kohlensäurestrom erhitzten 99,24% der berechnenden Menge gefunden.

TH. PAUL (ZEITSCHRIFT F. ANALYT. CHEM. **31**, 537; 1892) bringt für diese und ähnliche Bestimmungen den Gooch-Tiegel in Vorschlag; derselbe wird in eine Glaspfeife gesetzt, die über dem Boden eines zylindrischen, aus Kupferblech mit Asbestpappe-Umkleidung hergestellten Luftbades gehalten wird. Pfeife sowohl wie Luftbad werden je mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt. Die Temperatur während des Erhitzens im Kohlensäurestrom soll 200—230° C nicht übersteigen.

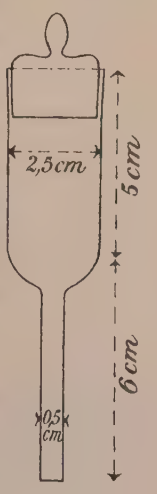
LWOFF (INAUGURAL-DISSERTATION, ZÜRICH 1893) bestätigt die Resultate von Fresenius, wonach die Bestimmung des Antimons als krystallinisches Trisulfid sehr genau ist.

A. GUTBIER (ZEITSCHR. F. ANORGAN. CHEM. **32**, 266; 1902) dem es bei der Trennung von Tellur und Antimon weniger auf Genauigkeit der Bestimmung letzteren Elementes ankommt, filtriert das Antimontrisulfid durch ein Siebröhrchen, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser gut aus, trocknet bei 90—100° C vor, spannt dann in eine Klammer an einem Stativ schief ein und verflüchtigt den Schwefel nach Einstossen der Siebplatte mittels eines dicken Platindrahtes aus dem mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat verbundenen Röhrchen. Das Erhitzen erfolgt mit dem Bunsen-Brenner.

Nach den Untersuchungen von O. PETRICCIOLI und Dr. MAX REUTER (ZEITSCHR. F. ANGEW. CHEMIE **1901**, 1179) hält das durch Schwefelwasserstoff gefällte Trisulfid Wasser zurück, welches allerdings beim Erhitzen im Kohlensäurestrom vertrieben wird; dafür treten aber bei diesem Prozesse Verluste durch Sublimation des Antimons infolge der Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd auf. Auch das Erhitzen im Gooch-Tiegel bei 240° C hat keine günstigen Resultate ergeben, wohl aber die Bestimmung des Schwefels durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oder durch Verdrängen des Schwefelwasserstoffs mit Salzsäure und Auffangen des Gases in Jod- oder ammoniakalischer Silberlösung.

Gegen diese Arbeit wendet sich eine in allerjüngster Zeit erschienene Untersuchung von F. HENZ (ZEITSCHR. F. ANORGAN. CHEM. **37**, 1; 1903). Die Resultate derselben sind kurz folgende: Man leitet in die saure, verdünnte, kalte Antimonlösung Schwefelwasserstoff ein und erwärmt während des Einleitens langsam zum Sieden. — Es ist unnötig, den Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel zu befreien. Am besten ist es, zwei Stunden lang im Kohlensäurestrom auf 100—130° C zu erhitzen und dann mit der Temperatur auf 280—300° C hinaufzugehen; das Erkalten muss ebenfalls im getrockneten Kohlensäurestrom erfolgen. Das auf diesem Wege erhaltene schwarzgraue, krystallinische Trisulfid ist niemals hygroskopisch. — Antimontrisulfid vermag Kohlensäure nicht zu Kohlenoxyd zu reduzieren und darf ohne den geringsten Verlust auf über 300° C erhitzt werden. Jedenfalls übertrifft die Bestimmung als Sb_2S_3 alle anderen an Genauigkeit.

Als **Ausgangsmaterial** diente das erwähnte Antimonoxyd. Als Filter wurden Siebröhrchen*) verwendet, eine Konstruktion des früher im hiesigen analytischen Laboratorium praktizierenden, im Februar 1903 leider zu früh verstorbenen stud. SIGMUND KRAUS. Sie sind wesentlich Gooch-Tiegel aus Glas und gestatten das rasche Absaugen von Niederschlägen mit Hilfe einer Wasserstrahl-Saugpumpe; der eigentliche Trichter, in diesem Falle im Prinzip zylindrisch, hat eine Länge von 5 cm, einen Durchmesser von 2,5 cm, der untere Teil, das Trichterrohr eine Länge von 6 cm und einen Durchmesser von 0,5 cm. Nebenstehende Zeichnung, im Massstab 1:2 gehalten, soll die Form dieser Siebröhrchen zur Anschauung bringen. — Auf ein Porzellansiebchen wird mittels eines unten platt gedrückten Glasstabes eine Schicht fein zerzupften, mit Königswasser einige Stunden ausgekochten und mit Wasser gut geschlämmten lang-



*) GUTBIER (l. c.) beschrieb zwar bereits im Jahre 1901 diese Röhrchen; doch hat er sie nur in unserem Laboratorium kennen gelernt. Eine Schilderung ähnlicher Röhrchen hat im Dezember 1903 auch F. HENZ (l. c.) gegeben; in der genannten Arbeit finden sich wertvolle Ratschläge für die Präparierung des Asbestes und die Beschickung der Röhrchen.

faserigen, weichen Asbestes aufgepresst und vor dem Gebrauch so lange mit Wasser ausgespült, bis in der durchgegangenen Flüssigkeit keine Fasern mitgerissenen Asbestes mehr bemerkbar sind. Bei der Wägung werden die Röhrchen mittels eines eingeschliffenen Glasstopfens verschlossen. — Der Niederschlag ist in einem solchen Siebröhrchen von allen Seiten leicht sichtbar, auch lässt er sich ohne Schwierigkeit rasch und bei genügender Dicke der Filterschichte unter Anwendung einer Wasserstrahl-Pumpe ohne Gefahr des Durchreissens absaugen. Es gelang so, auf dem Asbest selbst fein verteilten Schwefel vollständig zurückzuhalten, der bei Anwendung gewöhnlicher Papierfilter trüb durchgegangen war. Gewichtskonstanz lässt sich leicht bewerkstelligen; bei der überwiegenden Mehrheit der gemachten Versuche genügte ein einmaliges Trocknen bei 105—110° C. Die Asbestschichte ist am besten 0,5 cm hoch; unter dieser Bedingung kann auch Arsentrisulfid und in der Kälte gefälltes Antimontrisulfid, welche beide grosse Tendenz zum Durchreissen zeigen, unbedenklich filtriert werden; doch ist es in diesem Falle ratsam, vor dem Versuche Wasser durch das Siebröhrchen zu giessen und den Asbest wieder etwas aufzupressen.

Meine Versuche hatten vor allem den Zweck, zu untersuchen, ob sich nicht das **direkt gefällte** Antimontrisulfid zur **Wägung** eigne, d. h. ob der Wassergehalt desselben wirklich ein so hoher ist, und wenn dies der Fall, ob er sich durch geeeignete Waschflüssigkeiten oder durch Fällung aus heisser Lösung verringern lasse.

1. Versuchsreihe.

In den Lehrbüchern der analytischen Chemie (z. B. FRESENIUS) findet sich öfters empfohlen, die Fällung des Antimons aus salz- und weinsäurehaltiger Lösung vorzunehmen; um nun zu ersehen, ob die Anwesenheit letzterer Säure eine wichtige Voraussetzung*) zur Gewinnung reinen (event. wasserhaltigen) Trisulfides bildet, wurden zuerst die

*) Nach JONSTON (N. EDINB. PHIL. J. **18**, 43) bildet sich andernfalls Sulfochlorür.

FÄLLUNGEN BEI GEGENWART VON WEINSÄURE

vorgenommen. — Eine abgewogene Menge Antimonoxyd wurde in 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,10 (20%) und 20 ccm Normal-Weinsäure (hergestellt durch Lösen von 75 gr Weinsäure in Wasser und Verdünnen auf 1000 ccm) gelöst, mit Wasser auf 350 ccm verdünnt und eine Stunde lang

bei gewöhnlicher Temperatur

ein mässig rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Die Flüssigkeit trübte sich bereits bei der ersten Glasblase intensiv rotgelb, bei der zweiten schied sich rotes Sulfid ab. — Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde auf ein Siebröhrchen filtriert, das Trisulfid mit Schwefelwasserstoffwasser nachgespült, etwa am Becherglas oder Einleitungsrohr haftende Teilchen durch wenige Tropfen Kalilauge in Lösung gebracht und sofort mit etwas Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser wieder gefällt. Der Gesamtniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoffwasser und reinem Wasser gut gewaschen und

A. noch zweimal mit kaltem Alkohol (um das Trocknen zu erleichtern) abgesaugt, bei 90° C getrocknet und gewogen:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet*):	Differenz:
1.	0,1014 gr	0,1199 gr	0,1184 gr	+ 1,5 mgr
2.	0,1509 gr	0,1778 gr	0,1761 gr	+ 1,7 mgr

Nach weiterem Trocknen bei 90° C erwies sich das Gewicht als konstant.

B. je 5mal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt und bei 90° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
3.	0,1954 gr	0,2289 gr	0,2280 gr	+ 0,9 mgr
4.	0,1987 gr	0,2330 gr	0,2319 gr	+ 1,1 mgr

Auch hier ergab sich bei erneutem Trocknen bei 90° C Gewichtskonstanz.

---

*) Sb = 120,2; O = 16,00; S = 32,06.

C. 2mal mit kaltem und 10mal mit heissem, 96prozentigem Alkohol behandelt und bei 90° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
5.	0,1041 gr	0,1222 gr	0,1215 gr	+ 0,7 mgr
6.	0,2781 gr	0 3262 gr	0,3246 gr	+ 1,6 mgr

In sämtlichen Filtraten liess sich kein Antimon mehr nachweisen, die Fällung war also quantitativ.

Durch Vergleich der Versuche 3 und 4, sowie 5 und 6 ergibt sich, dass sich der Schwefelkohlenstoff vollständig durch heissen Alkohol ersetzen lässt, letzterer wäscht ebenso gut allen Schwefel aus dem Niederschlage heraus.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde die Antimonlösung zuerst wieder bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt, allmählich aber wurde erwärmt und

aus heisser Lösung

(bei 70° C) gefällt; die Einwirkung des Gases dauerte auch hier eine Stunde. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Schwefelwasserstoffwasser und reinem Wasser gut gewaschen und

A. noch zweimal mit Alkohol abgesaugt, bei 90° C getrocknet und gewogen:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
7.	0,1515 gr	0,1788 gr	0,1768 gr	+ 2,0 mgr

B. je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt und bei 90° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
8.	0,1790 gr	0,2098 gr	0,2089 gr	+ 0,9 mgr
9.	0,4393 gr	0,5147 gr	0,5127 gr	+ 2 0 mgr

C. mit heissem Alkohol zwölfmal ausgewaschen und bei 90° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
10.	0,1700 gr	0,1996 gr	0,1984 gr	+ 1,2 mgr
11.	0,2579 gr	0,3025 gr	0,3010 gr	+ 1,5 mgr

Der bei den Fällungen 7—11 erhaltene Niederschlag war viel kompakter als der bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedene; selbst bei stärkster Saugwirkung der Pumpe ging er niemals durch das Filter. — Die Fällung aus heisser Lösung wurde zuerst von SHARPLES (ZEITSCHRIFT F. ANALYT. CHEM. **10**, 343; 1871) vorgeschlagen, wonach man ein „körniges, dichtes und leicht auszuwaschendes Sulfid" erhält.

FÄLLUNGEN BEI ABWESENHEIT VON WEINSÄURE.

Eine abgewogene Menge Antimonoxyd wurde in 60 ccm*) Salzsäure vom spez. Gew. 1,10 gelöst und dann mit Wasser auf 350 ccm verdünnt. Die Lösung musste alsbald nach ihrer Herstellung gefällt werden; bei längerem Stehen schieden sich nämlich weisse Kryställchen aus, die sich bei schwachem Erwärmen lösten, von Schwefelwasserstoff jedoch nicht angegriffen wurden.

Auch hier wurde zuerst wieder eine Stunde lang

bei gewöhnlicher Temperatur

gefällt, der Niederschlag absitzen lassen, sodann filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser und reinem Wasser gut gewaschen und

A. noch zwei- bis dreimal mit kaltem Alkohol abgesaugt und bei 90° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
12.	0,1501 gr	0,1770 gr	0,1752 gr	+ 1,8 mgr

B. je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt und bei 90° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
13.	0,1310 gr	0,1536 gr	0,1529 gr	+ 0,7 mgr
14.	0,2367 gr	0,2774 gr	0,2762 gr	+ 1,2 mgr

*) Die grössere Salzsäure-Menge erklärt sich aus der Notwendigkeit, das sich sonst ausscheidende basische Chlorid in Lösung zu halten.

C. zwölfmal mit heissem Alkohol abgesaugt und bei 90° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
15.	0,1478 gr	0,1734 gr	0,1725 gr	+ 0,9 mgr
16.	0,1600 gr	0,1876 gr	0,1867 gr	+ 0,9 mgr

Eine Probe des erhaltenen Niederschlages wurde mit konzentrierter Salpetersäure behandelt; in der über der unlöslichen Antimonsäure befindlichen Flüssigkeit konnte weder Chlor noch Salzsäure nachgewiesen werden.

Bei den nächsten Analysen wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann aber bei 70° C

aus heisser Lösung

das Trisulfid gefällt und zwar auch hier innerhalb einer Stunde. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde er abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff- und reinem Wasser gut gewaschen und schliesslich

A. zwölfmal mit heissem Alkohol abgesaugt, bei 90° C getrocknet und gewogen:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
17.	0,1811 gr	0,2125 gr	0,2114 gr	+ 1,1 mgr
18.	0,2543 gr	0,2976 gr	0,2968 gr	+ 0,8 mgr

B. je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt und bei 90° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
19.	0,1838 gr	0,2155 gr	0,2145 gr	+ 1,0 mgr
20.	0,1940 gr	0,2270 gr	0,2264 gr	+ 0,6 mgr

Auch das bei den Versuchen 17—20 resultierende Sulfid war vollständig chlor- und salzsäurefrei. —

Da, wie aus diesen Analysen ersichtlich, sämtliche Resultate zu hoch ausfallen, so glaubte ich durch Erhöhung der Temperatur beim Trocknen das noch zurückgehaltene Wasser ent-

fernen zu können; deshalb wurde das zuerst bei 90° C zur Konstanz getrocknete Trisulfid längere Zeit (eine Stunde) auf 100° C erwärmt und dann zurückgewogen.

Ergänzungstabelle:

Nr.	Sb_2S_3, getrocknet bei 90° C	bei 100° C	Abnahme:	Maximaldifferenz:
1.	0,1199 gr	0,1179 gr	2,0 mgr	— 0,5 mgr
3.	0,2289 gr	0,2261 gr	2,8 mgr	— 1,9 mgr
5.	0,1222 gr	0,1212 gr	1,0 mgr	— 0,3 mgr
9.	0,5147 gr	0,5113 gr	3,4 mgr	— 1,4 mgr
11.	0,3025 gr	0,3000 gr	2,5 mgr	— 1,0 mgr
17.	0,2125 gr	0,2099 gr	2,6 mgr	— 1,5 mgr

Es geht daraus hervor, dass das Trocknen bei 100° C eine beträchtliche Gewichtsabnahme zur Folge hat; es liegt nahe, dieselbe lediglich auf einen Wasserverlust zurückzuführen; wir werden jedoch später sehen, dass diese Annahme nicht richtig ist, sondern z. T. Oxydation des Trisulfides erfolgt.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist demnach folgendes:

1. Aus einer Antimontrioxydlösung wird durch Schwefelwasserstoff **alles Antimon** als Sulfid gefällt; da sich bei den Analysen 1—20 das Filtrat stets als antimonfrei erwies, so genügt **eine Stunde,** den Prozess zu einem quantitativen zu gestalten.

2. Das erhaltene Trisulfid schrumpft beim Trocknen stark zusammen; doch gelingt es nicht, bei längerem Erhitzen auf 90° C sämtliches **Wasser** zu verflüchtigen, es enthält immer noch wechselnde Mengen ($^1/_3$ bis $^3/_4$ %).

3. **Heisser Alkohol** leistet beim Auswaschen ebenso gute Dienste wie **Schwefelkohlenstoff.***)

*) Um einen Unterschied in der Wirkung des Schwefelkohlenstoffs und des heissen Alkohols auf Schwefel durch **direkte Versuche** festzustellen, wurden 50 ccm einer $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung mit Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, sodann etwas verdünnte Salzsäure zugegeben, bis eine weissliche Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel zu bemerken war, nach dem Absitzen desselben auf ein

4. Es ist entschieden vorzuziehen, während der Fällung die Lösung allmählich auf 70° C **anzuwärmen**; man erhält dann einen viel dichteren Niederschlag, der sich leichter abfiltrieren lässt und sich wie der aus kalter Flüssigkeit gefällte, ebenfalls nicht am Becherglase fest ansetzt.

5. Die Anwesenheit von **Weinsäure** in der Antimonlösung übt keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages aus, ihre Gegenwart ist daher **überflüssig.**

Durch die bisher ausgeführten Analysen wurde festgestellt, dass die direkte Wägung des bei 90° C getrockneten, unzersetzt gebliebenen Antimontrisulfides sich wegen des nicht zu beseitigenden Wassergehaltes für die quantitative Bestimmung nicht eignet. — Die

2. Versuchsreihe

sollte nun darüber Aufklärung verschaffen, ob der im **Kohlensäurestrom** auf höhere Temperatur **erhitzte Niederschlag** seinen Wassergehalt verliere und sich damit in eine geeignete Wägungsform überführen lasse.

Um die Siebröhrchen auch für diese Zwecke verwenden zu können, mussten einige Änderungen vorgenommen werden. Es stand mir zum Trocknen ein Thermostat zur Verfügung, wie er beim Arbeiten mit **„LIEBIG'schen Enten"** zur Anwendung

---

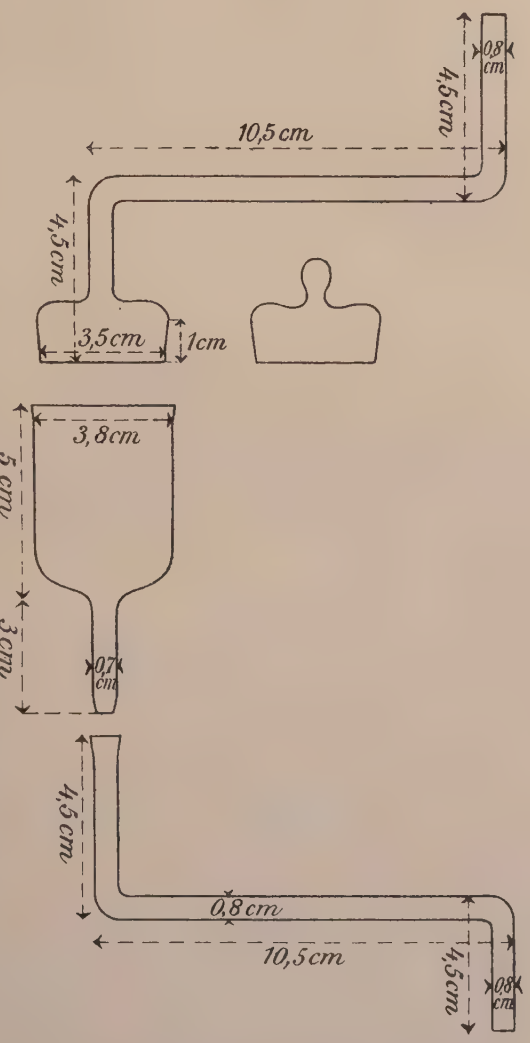
gewogenes Siebröhrchen filtriert und der auf dem Asbest zurückbleibende Schwefel gut gewaschen. Das Filtrat war klar.

Im ersten Falle wurde der Schwefel mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol je fünfmal behandelt, bei 105° C das Siebröhrchen getrocknet und gewogen; es ergab sich keine Gewichtszunahme, da der Schwefelkohlenstoff sämtlichen Schwefel gelöst hatte.

Bei einem zweiten Versuch wurde der Schwefel auf dem Filter zwölfmal mit heissem (96prozentigem) Alkohol abgesaugt, bei 105° C das Siebröhrchen getrocknet und beim Wägen abermals Gewichtskonstanz festgestellt; der heisse Alkohol hatte gleichfalls alles gelöst.

Der aus dem erkaltenden Waschalkohol sich abscheidende Schwefel wurde auf einem gewogenen Siebröhrchen gesammelt und nach dem Troknen bei 105° C sein Gewicht zu 0,0055 gr ermittelt; hierauf wurde zwölfmal heisser Alkohol aufs Filter gegeben und nach dem Trocknen bei 105° C gewogen. Das Siebröhrchen hatte genau um 0,0055 gr abgenommen, der heisse Alkohol also abermals sämtlichen Schwefel durch Lösen entfernt.

gelangt. Um die Wärme besser ausnutzen zu können, wurde er mit einer Asbesthülle versehen; die Heizung erfolgte mittels eines BABO-Brenners. — Die im Kipp'schen Apparat entwickelte Kohlensäure wurde zuerst mit Wasser gewaschen und passierte dann einen Chlorcalciumturm und ein Schwefelsäure-Kölbchen, gelangte also vollständig getrocknet zur Anwendung. — Die bisher benützten Siebröhrchen waren am Trichterrohr schwach konisch abgeschliffen, so dass luftdicht ein zweimal rechtwinklig gebogenes Röhrchen angefügt werden konnte. Auf der anderen Seite sass ein gleichfalls luftdicht eingeschliffener Glasstopfen, der sich in ein Doppel-Knierohr verlängerte. Aus der Zeichnung, die im Massstabe 1:2 gehalten ist, sind die Dimensionen ersichtlich, die Pfeile sollen die Streichrichtung des Kohlensäurestromes andeuten. Bei der Wägung wurden die Siebröhrchen mit einem eingeschliffenen, gewöhnlichen Glasstopfen verschlossen; Gewichtskonstanz ergab sich leicht; ich erhielt, ob ich nun längere



Zeit (eine bis zwei Stunden) bei 120° C, 150° C oder 240° C an der Luft oder in Kohlensäure erhitzte, stets das gleiche Resultat, vorausgesetzt natürlich, dass etwa im Asbest oder Röhrchen zurückgehaltenes Kohlendioxyd durch längeres Stehen im Exsikkator, in dem sich ein Gefäss mit Natronkalk befand, absorbiert worden war.

Es gelangten zuerst bei früheren Versuchen erhaltene, bereits vorgetrocknete Sulfide zur Anwendung; dieselben wurden im Kohlensäurestrom noch eine Stunde lang auf 240—260° C erhitzt und in Kohlensäure erkalten lassen.

A. Das Sulfid war **bei 90° C** vorgetrocknet worden, die Fällung bei 21 (bez. 4) und 22 (bez. 6) aus wein- und salzsäurehaltiger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, bei 23 (bez. 7) und 24 (bez. 10) bei 70° C, bei 25 (bez. 12) und 26 (bez. 18) aus salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze erfolgt.

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
21.	0,1987 gr	0,2316 gr	0,2319 gr	— 0,3 mgr
22.	0,2781 gr	0,3243 gr	0,3246 gr	— 0,3 mgr
23.	0,1515 gr	0,1767 gr	0,1768 gr	— 0,1 mgr
24.	0,1700 gr	0,1980 gr	0,1984 gr	— 0,4 mgr
25.	0,1501 gr	0,1748 gr	0,1752 gr	— 0,4 mgr
26.	0,2543 gr	0,2964 gr	0,2968 gr	— 0,4 mgr

B. Das Sulfid wurde **bei 100° C** vorgetrocknet, die Fällung erfolgte bei 27 (bez. 1) aus wein- und salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, bei 28 (bez. 11) in der Hitze, bei 29 (bez. 17) aus heisser, salzsaurer Lösung.

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
27.	0,1014 gr	0,1163 gr	0,1184 gr	— 2,1 mgr
28.	0,2579 gr	0,2989 gr	0,3010 gr	— 2,1 mgr
29.	0,1811 gr	0,2082 gr	0,2114 gr	— 3,2 mgr

Während bei 21—26 das aus dem Thermostaten hervorragende Röhrchen rein geblieben war, nahm ich bei den Versuchen 27—29 einen weissen Beschlag wahr; derselbe löste sich sofort in Salzsäure und die verdünnte Lösung färbte sich beim

Einleiten von Schwefelwasserstoff rotgelb; es hatte sich demnach Antimonoxyd verflüchtigt. — Somit sind die anscheinend günstigen Resultate, welche sich beim Trocknen des Sulfides bei 100° C an der Luft ergaben, nicht etwa auf Wasserverlust zurückzuführen; es findet stets eine Oxydation des Trisulfides statt, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur verflüchtigt.

C. Bei diesem Versuche wurde das aus weinsäure- und salzsäurehaltiger (30), bez. (31) salzsaurer Lösung gefällte und mit Schwefelwasserstoff- und reinem Wasser gewaschene, mit Alkohol drei- bis viermal abgesaugte Sulfid im langsamen Kohlensäurestrom zuerst **direkt auf 260° C** erhitzt und dann erkalten lassen.

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
30.	0,1271 gr	0,1474 gr	0,1483 gr	— 0,9 mgr
31.	0,1521 gr	0,1750 gr	0,1775 gr	— 2,5 mgr

Man darf also nicht zu rasch erhitzen; auch hier wurde der weisse Antimonbeschlag wahrgenommen.

D. Erhitzt man dagegen das aus salzsaurer Lösung, mit kaltem Alkohol (32), bez. heissem Alkohol abgesaugte Trisulfid im langsamen Kohlensäurestrom eine **halbe Stunde** bei **100—120° C** und dann erst eine **halbe Stunde** bei **240—270° C**, so erhält man sehr exakte Resultate; ein Antimonbeschlag ist dann nicht wahrzunehmen.

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
32.	0,2388 gr	0,2782 gr	0,2787 gr	— 0,5 mgr
33.	0,2592 gr	0,3022 gr	0,3025 gr	— 0,3 mgr

Es genügte in allen Fällen ein **halbstündiges** Erhitzen auf 240° C, um Gewichtskonstanz zu erzielen; dazu ist jedoch erforderlich, dass der Niederschlag vorgetrocknet werde; am besten geschieht dies gleichfalls im Kohlensäurestrom bei 100—120° C. Das einmal getrocknete, aber dabei unzersetzt gebliebene Trisulfid darf dann unbedenklich auf 280° C, selbst 290° C erhitzt werden, ich konnte niemals mehr eine Gewichtsabnahme, noch die Verflüchtigung von Antimonoxyd feststellen. — Der Übergang des

amorphen roten Sulfides in das schwarze krystallinische erfolgt allmählich bereits bei 190° C.

Das schwarze Antimontrisulfid*) ist demnach in hervorragendem Masse zur quantitativen Bestimmung **des Antimons** geeignet. Für die **Fällung und Bestimmung** dieses Elementes ist folgendes zu beachten:

In die Antimonlösung, welche nicht zu sauer sein darf wird eine Stunde lang Schwefelwasserstoff in mässig raschem Strome eingeleitet und langsam auf 70° C erwärmt und darnach wieder erkalten lassen. Hierauf lässt man den Niederschlag absitzen, dekantiert auf das Siebröhrchen einer zerlegbaren „LIEBIG'schen Ente" und gibt dann erst den Niederschlag aufs Filter, wäscht gut mit Schwefelwasserstoffwasser und heissem oder kaltem Wasser aus, saugt noch mehrere Male mit Alkohol ab und erhitzt die zusammengefugte „Ente" unter Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes (2 Glasblasen pro Sekunde) zuerst eine halbe Stunde auf 100—120° C, hierauf noch eine halbe Stunde auf 240—260° C, lässt in der Kohlensäureatmosphäre erkalten, bringt endlich das Siebröhrchen in einen Exsikkator, in welchem sich ein Gefäss mit Natronkalk befindet, und wägt nach einer Stunde. Eine Kontrollwägung ist nicht mehr erforderlich.

Meine Versuche haben in Uebereinstimmung mit den von F. HENZ (l. c.) gemachten Beobachtungen ergeben, dass die Bestimmung des Antimons als krystallinisches schwarzes Trisulfid vorzügliche Resultate liefert. Dass das Sulfid jedoch in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser etwas löslich sei, habe ich im Gegensatz zu den Mitteilungen von H. ROSE und FRESENIUS nicht gefunden.

---

*) Direkt lässt es sich zwar nach A. MITCHELL (CHEM. NEWS **67,** 291; BERL. BER. D. D. CHEM. GES. 1893, **26,** Referat, 754) darstellen, wenn man eine Lösung von antimoniger Säure in Salzsäure (2 Vol. Säure auf 2 Vol. H_2O) mit Schwefelwasserstoff sättigt, die Flüssigkeit mit dem suspendierten Niederschlage zum Sieden erhitzt und gleichzeitig einen Kohlensäurestrom einleitet. Ein Teil des Sulfides geht zwar in das schwarze, krystallinische Schwefelantimon über, der andere aber wird gelöst.

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES ANTIMONS ALS PENTASULFID UND DIE OXYDATION DER ANTIMONIGEN SÄURE ZU ANTIMONSÄURE.

BUNSEN (LIEB. ANN. D. CHEM. U. PHARM. **192,** 317; 1878) gibt zur Trennung des Antimons und Arsens folgende Methode an: Beide Elemente werden mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Sulfide in Kalilauge gelöst und in einen grossen Porzellantiegel gespült. In die mit überschüssigem Ätzkali versetzte Flüssigkeit wird unter Erwärmen ein lebhafter Strom von luftfreiem, mit Wasser gewaschenem Chlor bis zur vollständigen Zersetzung des Alkalis eingeleitet. Die Lösung versetzt man hierauf mit konzentrierter Salzsäure und raucht durch zweimaliges Eindampfen auf die Hälfte, bez. ein Drittel des ursprünglichen Volumens das Chlor ab. Zu der völlig erkalteten, mit Wasser noch verdünnten Flüssigkeit gibt man frisch gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser im Überschuss, wobei sich das Antimon sofort als orangerotes Pentasulfid abscheidet. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird sofort durch einen lebhaften Luftstrom verjagt, das gefällte Antimonpentasulfid abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 110° C ohne Zersetzung getrocknet und dann gewogen. Weinsäure beeinträchtigt die Fällung.

Diese Methode blieb lange Zeit allgemein in Anwendung; auch EMIL FISCHER (LIEB. ANN. D. CHEM U. PHARM. **208,** 182; 1881) legte sie bei der Arsen-Antimontrennung durch Reduktion zu Grunde.

Im Jahre 1891 erhob jedoch JOHANNES THIELE (LIEB. ANN. D. CHEM. U. PHARM. **263,** 371; 1891; — INAUGUR.-DISS. 1890, Halle a. S.) gewichtige Bedenken gegen die Bestimmung des Antimons als Pentasulfid. Er sagt (Seite 375): „Es ist mir nicht gelungen, aus Antimonsäurelösungen das Antimon als reines Pentasulfid abzuscheiden und zur Wägung zu bringen; ich lasse dahingestellt, ob der Niederschlag sofort trisulfidhaltig war, oder ob er in Übereinstimmung mit den

älteren Angaben von MITSCHERLICH (JOURN. F. PRAKT. CHEM. **19,** 458) und RAMMELSBERG (POGG. ANN. D. PHYS U. CHEM. **52,** 193) durch Schwefelkohlenstoff zersetzt wird. Nach BRAUN (MICHAELIS, ANORGAN. CHEMIE, 5. Auflage, **2,** 598) soll das Pentasulfid an Schwefelkohlenstoff soviel Schwefel abgeben, dass $Sb\,S_2$ zurückbleibt. Die von BUNSEN vorgeschlagene Bestimmung des Antimons in Form von Pentasulfid muss daher zu niedrige Resultate geben". THIELE sieht die Ursache der günstigen Ergebnisse BUNSENS in dem Umstand, dass der durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff entstandene Schwefel nicht vollständig entfernt wurde.

Fast gleichzeitig beobachtete TH. WILM (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **30,** 428—446; 1891), dass dem aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällten Pentasulfid sich wenig oder gar kein Schwefel beimengt. Aber frisch gefällt und noch feucht verliert es beim Behandeln mit kaltem Schwefelkohlenstoff schon einen Teil seines (chemisch gebundenen) Schwefels; deshalb erscheint die Bestimmung als $Sb_2\,S_5$, das mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wurde, nicht zulässig. Das Antimonpentasulfid ist beim Trocknen auf 110° C nicht beständig, sondern unterliegt einem Oxydationsprozess unter Gewichtsverlust.

In diese Widersprüche brachte eine ausführliche Arbeit von O. BOSEK (CHEM. SOC. JOURN. **67,** 515–527; — BERL. BER. D. D. CHEM. GES. 1895, **28,** Referat, 652 und 1896, **29,** Referat, 640) Licht. Es entsteht nach den Untersuchungen des Genannten bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäure Pentasulfid, aber auch Trisulfid, und zwar von letzterem um so mehr, je höher die Temperatur ist, je langsamer der Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, und je weiter sich der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure von 10 bis 20 Prozent entfernt. Pentasulfid allein erhält man auch durch Zusatz überschüssigen Schwefelwasserstoffwassers zu einer kalten Antimonsäurelösung von dem angegebenen Salzsäuregehalt. — Schwefelkohlenstoff entzieht diesem Sulfid bei gewöhnlicher Temperatur keinen Schwefel; die entgegengesetzte Beobachtung von TH. WILM (l. c.) beruht nach BOSEK auf einem Gehalt des verwendeten Sulfides an freiem Schwefel, da es durch Einwirkung von Schwefel-

wasserstoff bei 70° C dargestellt worden war; auch lässt es sich unzersetzt bei 105—107° C trocknen. Dass THIELE (l. c) in allen nach BUNSEN bereiteten Sulfiden mehrere Prozente (1,5—4%) zu wenig Schwefel fand, ist einem Antimonoxydgehalt der verwendeten Lösungen zuzuschreiben, da eine alkalische Antimonitlösung nur durch mehrere Stunden in Anspruch nehmende Einwirkung von Chlor vollständig oxydiert wird; ebenso gelingt die Überführung von Lösungen des dreiwertigen Antimons in solche des fünfwertigen mit Salpetersäure oder mit Brom und Alkali nur bei der andauernden Einwirkung eines grossen Überschusses des Oxydationsmittels. Die Versuche ergaben, dass die Oxydation schwer über Verbindungen von Typus SbX_4 hinausgeht. — Fügt man zu der auf 70° C erwärmten Lösung tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entstehen ca. 70% Trisulfid, bei 100° C über 80%. Die Gegenwart von Chromisalzen (herrührend von dem zur Oxydation benützten Chromat) befördert gleichfalls die Bildung von Trisulfid; es entstehen davon bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 10, bei 50° C über 80, bei 70° C und darüber ca. 90%: in letzterem Falle wird der zuerst orangerot ausfallende Niederschlag allmählich schwarz, zuweilen bildet sich intermediär das rote Tetrasulfid.

Die von BOSEK beobachtete gleichzeitige Entstehung von Antimontrisulfid bei der Fällung der Antimonsäure bei Nichteinhalten der aufgeführten Bedingungen (bestimmter Säuregehalt, niedere Temperatur und rascher Gasstrom) sucht Dr. B. BRAUNER (CHEM. SOC. JOURN. **67,** 527; 1895; — BERL. BER. D. D. CHEM. GES. 1896, **29,** Referat, 640) aufzuklären. Er sieht die Ursache — entsprechend der Bildung von Arsentrisulfid — in der Zersetzung einer intermediär gebildeten, sehr labilen **Monosulfoxyantimonsäure** SbO_3SH_3, in antimonige Säure und Schwefel. Fügt man Schwefelwasserstoffwasser im Überschuss zu einer neutralen Lösung von Kaliummetaantimoniat, so entsteht zunächst eine klare farblose Lösung, die aber schon nach wenigen Minuten gelb wird, sich allmählich trübt und im Laufe von 24 Stunden einen schwachen, hellgelben Niederschlag ausscheidet; fügt man Salzsäure oder Chlorammonium hinzu, so fällt ein orangeroter Niederschlag aus, der ein Gemenge von Tri- und Pentasulfid

und Schwefel vorstellt. Setzt man das Schwefelwasserstoffwasser zu sauren Lösungen von Antimonsäure, so entsteht bei Gegenwart von wenig Mineralsäure zunächst eine mehr oder weniger gelbe klare Lösung, aus der sich während eines Tages ein rein weisser Niederschlag absetzt, der aus Antimonoxyd, Antimonpentoxyd und Schwefel besteht; ist mehr Säure zugegen, so wird die Lösung sogleich orangerot, und ein ebenso gefärbter Niederschlag scheidet sich ab, der wieder ein Gemenge von Tri- und Pentasulfid ist. Es entsteht also bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf überschüssige Antimonsäure in saurer Lösung zuerst eine kolloidale, orange gefärbte Lösung von Sulfantimonsäure, SbS_4H_3, welche mit der unzersetzten Antimonsäure Monosulfoxyantimonsäure bildet; bei Gegenwart von viel Mineralsäure zerfällt die Sulfantimonsäure rasch in Pentasulfid und Schwefelwasserstoff, und es kommt nur in untergeordnetem Grade zur Bildung der Sulfoxyantimonsäure; ist wenig Säure vorhanden, so bildet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit Sulfoxyantimonsäure, die ziemlich schnell in Schwefel und Antimonoxyd zerfällt, welches letztere seinerseits von Schwefelwasserstoff sulfuriert wird. — Befindet sich Antimonpentasulfid in verdünnter, schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure und wird es längere Zeit der Einwirkung direkten Sonnenlichtes ausgesetzt, so geht es in schwarzes, krystallinisches Trisulfid über; der demselben beigemengte Schwefel lässt sich mit Schwefelkohlenstoff entfernen.

Über diese verwickelten Verhältnisse erschien im Jahre 1899 eine längere Untersuchung von OTTO KLENKER (JOURN. F. PRAKT. CHEM. **59**, 150 und 353; 1899), aus der ich nur folgende Punkte herausgreifen möchte: „In dem Masse, als die Alkalität sich vermindert, nimmt bei der Fällung der Antimonsäure durch Schwefelwasserstoff der Gehalt des Niederschlages an Trisulfid ab, der von Pentasulfid zu, so dass aus neutraler Flüssigkeit nach der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff ein 35,20%-haltiges Produkt*) erhalten wurde. Bei 12% freier Salzsäure (d. i. HCl-Gas) wird ein Sulfid gefällt, das den höchsten Schwefelgehalt (38,14%) aufweist; darüber hinaus nimmt der

*) 35,20% Schwefel.

Trisulfidgehalt wieder zu, und aus einer Flüssigkeit, welche 27,69 % freie Salzsäure enthält, wird überhaupt kein Antimon mehr gefällt, weil die Chlorwasserstoffsäure das Sulfid löst"; — dauert die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs vier Stunden, so wird die Antimonsäure vollständig zu Antimonoxyd reduziert unter gleichzeitiger Abscheidung von 2 Molekulargewichten eines krystallinischen und in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löslichen Schwefels. — Antimonpentasulfid wird durch Schwefelkohlenstoff und andere unter 100° C siedende Lösungsmittel, selbst in der Wärme, nicht oder nur unbedeutend zersetzt. — Jedes Sulfid gibt im feuchten, wie im getrockneten Zustande schon in der Kälte einen Teil seines Antimons ab, wenn es mit Weinsäure zusammengebracht wird, und zwar um so mehr, je länger es mit der weinsäurehaltigen Flüssigkeit in Berührung ist. — Es zersetzt sich beim Trocknen bereits bei 85—90° C unter Abscheidung von Schwefel; doch wird bei höherer Temperatur (120° C) das entstandene Antimonoxyd nicht verflüchtigt. — „Bei der weiteren Behandlung der alkalischen Sb_2S_3 - Lösung nach BUNSEN's Angabe macht sich ein anderer, von TH. WILM bereits erwähnter Übelstand da geltend, wo man grössere Flüssigkeitsmengen mittels Chlorgas zu oxydieren versucht oder ein verhältnismässig schwacher Gasstrom zur Anwendung kommt. Sobald nämlich das Chlorgas einige Minuten lang auf die alkalische Flüssigkeit eingewirkt hat, tritt eine zusehends stärker werdende, milchige Trübung derselben auf und nach beendigter Operation, die — von der Antimonmenge abhängig — 24 bis 48 Stunden beanspruchen kann, findet man nur noch geringe Spuren von Antimon in Lösung, während die Hauptmenge als weisser gallertartiger Niederschlag abgeschieden wurde. . . . . Er ist in Kalilauge, Salzsäure, Weinsäure löslich, im Ammoniak und heissem Wasser dagegen nahezu unlöslich."

H. ROSE und TH. PAUL (Literatur s. Seite 5) sind den bei der Bestimmung des Antimons als Pentasulfid auftretenden Schwierigkeiten entgangen, indem sie das ohne besondere Vorsichtsmassregeln, jedoch vollständig gefällte Sulfid durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 200—230° C in das schwarze, krystallinische Trisulfid überführten und als solches zur Wägung brachten.

1. Versuchsreihe.

Sie wurde zu dem Zwecke angestellt, zu ermitteln, ob sich Antimonoxyd vollständig zu Antimonsäure oxydieren und als Schwefelverbindung von der Zusammensetzung $Sb_2 S_5$ bestimmen lässt. Als Oxydationsmittel kamen Salpetersäure, Chlor und Brom in Betracht.

OXYDATION MIT SALPETERSÄURE.

Eine abgewogene Menge Antimonoxyd wurde mit konzentrierter Salpetersäure längere Zeit in der Kälte stehen lassen, sodann auf dem Wasserbade die Säure abgeraucht und diese Operation noch dreimal wiederholt. Hierauf wurde längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, um das erhaltene schwer lösliche weisse Pulver in Lösung zu bringen, auf 440 ccm mit Wasser verdünnt und in die klare Flüssigkeit, die ca. 60 ccm konzentrierte Salzsäure enthielt, anderthalb Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet; die Lösung färbte sich bereits bei der ersten Gasblase orangegelb, bei der zweiten trat Trübung und kurz darauf Abscheidung eines orangefarbigen Niederschlages auf. Nach dem Absitzen desselben wurde unter Anwendung eines Siebröhrchens filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser und reinem Wasser gut ausgewaschen und

A. mit Alkohol drei bis viermal abgesaugt, bei 100° C getrocknet und dann gewogen:

Nr.	$Sb_2 O_3$ abgewogen:	$Sb_2 S_5$ gefunden:	$Sb_2 S_5$ berechnet:	Differenz:
34.	0,1786 gr	0,2369 gr	0,2481 gr	— 11,2 mgr
35.	0,1655 gr	0 2214 gr	0,2299 gr	— 8,5 mgr

Das Gewicht erwies sich in beiden Fällen nach erneutem Trocknen bei 105° C konstant. — Hierauf wurde je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol nachgewaschen, abgesaugt und bei 100° C nochmals getrocknet:

Nr.	$Sb_2 S_5$ vorher:	jetzt:	Abnahme:	Maximal-Differenz:
34.	0,2369 gr	0,2335 gr	3,4 mgr	— 14,6 mgr
35.	0,2214 gr	0,2200 gr	1,4 mgr	— 9,9 mgr

Auch jetzt erwies sich nach erneutem Trocknen das Gewicht als konstant; bei erneuter Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol ergab sich jedoch abermals eine geringe Abnahme:

Nr.	Abnahme:
34.	1,2 mgr
35.	1,6 mgr

B. je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt, bei 100—105° C getrocknet und gewogen:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
36.	0,1659 gr	0,2209 gr	0,2305 gr	— 9,6 mgr
37.	0,2102 gr	0,2809 gr	0,2920 gr	— 11,1 mgr

Nach abermaligem Trocknen bei 105° C ergab sich Gewichtskonstanz, nach dem Waschen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff eine kleine Abnahme:

Nr.	Sb_2S_5 vorher:	jetzt:	Abnahme:
36.	0,2209 gr	0,2195 gr	1,4 mgr

Aus diesem, sowie den beiden vorhergehenden (34 und 35) Versuchen geht hervor, dass das erhaltene Sulfid zwar beim Trocknen auf 100—105° C keinen Gewichtsverlust erleidet, dass aber in geringem Masse eine Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfolgt, der sich durch geeignete Lösungsmittel entfernen lässt.

C. Zwölfmal mit heissem Alkohol ausgewaschen:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
38.	0,1951 gr	0,2513 gr	0,2711 gr	— 19,8 mgr
39.	0,2076 gr	0,2651 gr	0,2884 gr	— 23,3 mgr

Auch hier blieb das Gewicht nach abermaligem Trocknen bei 105° C konstant.

In allen Fällen war die Abscheidung des Antimons eine vollständige, da sich bei erneutem mehrstündigen Einleiten von Schwefelwasserstoff ins Filtrat, das mit dem Waschwasser verdünnt worden war, kein Niederschlag mehr erhalten liess.

Gleichwohl sind die Resultate durchwegs, z. T. sehr beträchtlich, zu niedrig; wir sind daher zu der Annahme von

O. BOSEK gezwungen, dass die Oxydation mit Salpetersäure erst nach sehr langer Zeit, in dem gegebenen Falle überhaupt nicht vollständig zu Ende geführt wird; dass dabei nach O. BOSEK (l. c.) meist Verbindungen vom Typus SbX_4 erhalten werden, mag aus folgender Tabelle ersehen werden:

Nr.	Sulfid gefunden:	Sb_2S_4 berechnet:	Differenz:
38.	0,2513 gr	0,2498 gr	+ 1,5 mgr
39.	0,2651 gr	0,2653 gr	— 0,2 mgr

OXYDATION MIT BROM.

Eine abgewogene Menge Antimonoxyd wurde in überschüssiger, konzentrierter Kalilauge gelöst, mit Wasser etwas verdünnt und zu der durch basische Antimonverbindungen schwach getrübten Flüssigkeit elementares Brom in grossem Überschuss zugegeben; während des zweistündigen Erhitzens der Lösung schied sich ein weisser, sandiger Niederschlag ab, der sich im Verlaufe von 12—14 Stunden am Boden des Becherglases ansammelte. Nachdem so eine 14 bis 16stündige Einwirkung des Broms erzielt worden war, versetzte ich mit konzentrierter Salzsäure bis zu schwach saurer Reaktion, wobei sich unter Entweichen von Brom eine noch grössere Menge des weissen Pulvers ausschied; nach der Zugabe eines sehr grossen Überschusses von Ammoniak und dem Eindampfen der Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volumens wurde abermals mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und schwach erwärmt, bis sich die Trübung von Antimonsäure gelöst hatte, nach dem Erkalten anderthalb Stunden lang ein rascher Schwefelwasserstoffstrom bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet oder, wie bei Versuch 40, die Antimonlösung in überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser eingegossen, der Niederschlag absitzen lassen, filtriert, mit Schwefelwasserstoff- und reinem Wasser gut gewaschen und

A. mit Alkohol einige Male abgesaugt, bei 100° C getrocknet und gewogen:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
40.	0.3308 gr	0,4410 gr	0,4596 gr	— 18,6 mgr
41.	0,2532 gr	0,3383 gr	0,3518 gr	— 13,5 mgr

B. je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt und bei 100—105° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
42.	0,2101 gr	0,2788 gr	0,2919 gr	— 13,1 mgr
43.	0,3775 gr	0,5126 gr	0,5245 gr	— 11,9 mgr

C. zwölfmal mit heissem Alkohol abgesaugt und bei 100—105° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
44.	0,2307 gr	0,3080 gr	0,3205 gr	— 12,5 mgr
45.	0,2451 gr	0,3296 gr	0,3405 gr	— 10,9 mgr

Auch hier war die Fällung eine quantitative, da sich im verdünnten, farblosen Filtrate durch Schwefelwasserstoff kein Antimon mehr abscheiden liess; das Gewicht aller Sulfide erwies sich nach wiederholtem Trocknen bei 105° C konstant.

Doch ergeben sich auch bei diesem Verfahren grössere Fehlbeträge, ungefähr in der Höhe wie bei den Versuchen 34—39; wir kommen daher zu dem Schlusse, dass elementares Brom keine vollständige Oxydation des Antimonoxydes zu Antimonsäure herbeiführt.

OXYDATION MIT CHLOR.

Eine abgewogene Menge Antimonoxyd wurde in überschüssiger konzentrierter Kalilauge gelöst und unter allmählichem Anwärmen der Lösung ein rascher Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine grünliche Färbung angenommen hatte (15 Minuten); es schied sich dabei allmählich ein weisser, pulveriger Niederschlag aus (wenn auch nicht mit solcher Intensität wie bei der Oxydation mit Brom), der beim Ansäuern der Lösung mit konzentrierter Salzsäure, wobei Chlorentwicklung auftrat, zwar zunahm, bei Zugabe von mehr Säure und beim Anwärmen schliesslich aber verschwand. Es wurde hierauf zweimal mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf die Hälfte eingedampft, die zuletzt erhaltenen 90 ccm Flüssigkeit mit Wasser auf 400 ccm verdünnt, also

bei Abwesenheit von Weinsäure

andertnalb Stunden mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrom das Antimon gefällt. Nach dem Absitzen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff- und reinem Wasser gut gewaschen und

A. einige Male mit Alkohol abgesaugt, bei 100—105° C getrocknet und gewogen:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
46.	0,1411 gr	0,1947 gr	0,1960 gr	— 1 3 mgr
47.	0,1873 gr	0,2582 gr	0,2602 gr	— 2,0 mgr

Bei erneutem Trocknen bei 105° C blieb das Gewicht konstant, dagegen ergaben sich grössere Differenzen nach dem fünfmaligen Nachwaschen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff:

Nr.	Sb_2S_5 vorher:	Sb_2S_5 jetzt:	Abnahme:	Maximal-Differenz:
46.	0,1947 gr	0,1877 gr	7,0 mgr	— 8,3 mgr
47.	0,2582 gr	0,2531 gr	5,1 mgr	— 7,1 mgr

Nach erneuter Behandlung mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff zeigte sich wieder eine Abnahme, diesmal in der Höhe, wie sie bereits bei den Versuchen 34—36 beobachtet worden war, verursacht durch den Zerfall des Pentasulfides beim Trocknen.

Nr.	Abnahme:
46.	1,2 mgr
47.	1,5 mgr

Bei den zuerst erhaltenen, anscheinend günstigen Resultaten ist in Betracht zu ziehen, das der erhaltene Niederschlag noch Schwefel enthielt.

B. je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt und bei 105° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
48.	0,1397 gr	0,1876 gr	0,1941 gr	— 6,5 mgr
49.	0,2060 gr	0,2788 gr	0,2862 gr	— 7,4 mgr

Nach erneutem Trocknen bei 105° C blieb das Gewicht konstant, nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol ergab sich die schon früher (34—36, 46, 47) bemerkte Abnahme infolge des Zerfalls des Pentasulfides.

Nr.	Abnahme:
48.	1,2 mgr
49.	1,3 mgr

C. zwölfmal mit heissem Alkohol ausgewaschen und bei 100—105° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
50.	0,1654 gr	0,2223 gr	0,2298 gr	— 7,5 mgr
51.	0,2750 gr	0.3703 gr	0,3821 gr	— 11,8 mgr

Nach abermaligem Trocknen bei 105° C ergab sich Gewichtskonstanz, nach erneutem zwölfmaligen Auswaschen mit heissem Alkohol und Trocknen bei 100° C eine geringe Gewichtsabnahme:

Nr.	Sb_2S_5 gefunden vorher:	jetzt:	Abnahme:
50.	0,2223 gr	0,2204 gr	1,9 mgr
51.	0,3703 gr	0,3689 gr	1,4 mgr

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass auch das Chlor das Antimonoxyd nicht vollständig zu Antimonsäure zu oxydieren vermag, wenn auch seine Wirkung bedeutend intensiver ist als die des Broms oder der Salpetersäure. —

Nach BUNSEN (l. c.) darf die zu fällende Antimonsäure keine Weinsäure enthalten. Um diese Beobachtung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde eine abgewogene Menge Antimonoxyd mit 10 ccm Normal-Weinsäure versetzt und in überschüssigem, verdünntem Ätzkali gelöst. In die erhaltene klare Flüssigkeit wurde unter allmählichem Erwärmen ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, ohne dass sich die Ausscheidung von Antimonsäure wie bei Versuch 46—51 bemerkbar machte, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und zweimal auf die Hälfte eingemengt. In dieser Lösung wurde (also

bei Anwesenheit von Weinsäure)

anderthalb Stunden Schwefelwasserstoff in raschem Strom bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet. Der mit Schwefel-

wasserstoff- und reinem Wasser gut gewaschene Niederschlag wurde

A. noch drei- bis viermal mit Alkohol abgesaugt und bei 105° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
52.	0,1552 gr	0,2144 gr	0,2156 gr	— 1,2 mgr

Der Niederschlag wurde hierauf wieder je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol extrahiert und bei 105° C getrocknet:

Nr.	Sb_2S_5 gefunden: vorher:	jetzt:	Abnahme:	Maximal-Differenz:
52.	0,2144 gr	0,2084 gr	6,0 mgr	— 7,2 mgr

B. je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt und bei 105° C getrocknet:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
53.	0,2822 gr	0,3842 gr	0,3921 gr	— 7,9 mgr
54.	0,3000 gr	0,4075 gr	0,4168 gr	— 9,3 mgr

Wir ersehen daraus, dass die Gegenwart von Weinsäure keinen ungünstigen Einfluss auf die Fällung ausgeübt hat; denn die Resultate 46—51 unterscheiden sich in nichts von den entsprechenden Ergebnissen der Versuche 52—54. Vielleicht dürfte der Widerspruch, in dem diese Beobachtung zu den Untersuchungen BUNSEN's (l. c.) und KLENKER's steht, ihren Grund darin haben, dass das erhaltene Sulfid sofort abfiltriert wurde, also nur ganz geringe Zeit der Einwirkung der Weinsäure ausgesetzt war (man vergleiche dazu KLENKER, JOURN. F. PRAKT. CHEM. **59**, 176; s. Seite 23).

Fassen wir das Ergebnis dieser Versuchsreihe zusammen, so kommen wir zu dem Schlusse, dass sich das Antimon als **Pentasulfid nicht quantitativ bestimmen** lässt; die Ursache hievon ist nicht etwa in besonders ungünstigen Eigenschaften dieser Verbindung zu suchen — vielmehr wäre sie wegen ihrer

Beständigkeit beim Trocknen und ihres indifferenten Verhaltens gegen schwefellösende Substanzen vorzüglich als Wägungsform geeignet. Aber es gelang mir innerhalb eines für den praktischen Fall in Betracht kommenden Zeitraumes niemals, alles Antimonoxyd in Antimonsäure überzuführen. — Damit ergibt sich eine Bestätigung der von BOSEK und KLENKER gemachten Beobachtungen, welchen die Oxydation des Antimonoxydes erst nach sehr langer Zeit gelang. Meine Versuche haben auch in Übereinstimmmung mit den Genannten ergeben, dass das Antimonpentasulfid bei 105° C beständig ist, allerdings durch das Trocknen bei dieser Temperatur einen geringen Zerfall unter Schwefelabscheidung erleidet.

Es liegt nahe, das bereits von ROSE und PAUL (l. c.) empfohlene Verfahren, die erhaltene Schwefelverbindung in konstant zusammengesetztes, schwarzes krystallinisches **Trisulfid** überzuführen, zum Gegenstand der Untersuchung zu machen. Dies bezweckte die

2. Versuchsreihe.

Wie bereits bei 21–33, wurden auch hier bei früheren Versuchen erhaltene Sulfide unter Anwendung der für solche Zwecke modifizierten Siebröhrchen (nach dem Prinzip der „LIEBIG'schen Ente", Seite 15) eine halbe Stunde im Kohlensäurestrom bei 150° C und abermals eine halbe Stunde bei 250° C im langsamen Kohlensäurestrom erhitzt und erkalten lassen; nach längerem Stehen im Exsikkator, der Natronkalk enthielt, wurde gewogen.

A. Antimonoxyd, mit **Salpetersäure** oxydiert; gewaschen mit reinem Wasser (55, bez. 34), bez. Schwefelkohlenstoff oder mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff (56, bez. 36).

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
55.	0,1786 gr	0,2323 gr	0,2076 gr	0,2084 gr	— 0,8 mgr
56.	0,1659 gr	0,2195 gr	0,1926 gr	0,1936 gr	— 1,0 mgr

Nach erneutem Erhitzen auf 250° C im Kohlensäurestrom erwies sich das Gewicht als konstant, ebenso nach dem Erhitzen auf 270–280° C.

B. Antimonoxyd, in alkalischer Lösung mit **Brom** oxydiert; gewaschen mit reinem Wasser (57, bez. 40) oder mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff (58, bez. 43).

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
57.	0,3308 gr	0,4410 gr	0,3858 gr	0,3861 gr	— 0,3 mgr
58.	0,3775 gr	0,5126 gr	0,4402 gr	0,4406 gr	— 0,4 mgr

C. Antimonoxyd, in alkalischer Lösung mit **Chlor** oxydiert; gefällt bei Abwesenheit von Weinsäure und gewaschen mit reinem Wasser (59, bez. 47), bez. Schwefelkohlenstoff oder mit heissem Alkohol (60, bez. 50); gefällt bei Gegenwart von Weinsäure und gewaschen mit reinem Wasser (61, bez, 52), bez. Schwefelkohlenstoff oder mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff (62, bez. 54).

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_5 gefunden:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
59.	0,1873 gr	0,2516 gr	0,2177 gr	0,2186 gr	— 0,9 mgr
60.	0,1654 gr	0,2204 gr	0,1927 gr	0,1930 gr	— 0,3 mgr
61.	0,1552 gr	0,2084 gr	0,1807 gr	0,1811 gr	— 0,4 mgr
62.	0,3000 gr	0,4075 gr	0,3495 gr	0,3501 gr	— 0,6 mgr

Bereits bei 150° C wurde an dem Teile des Röhrchens, welcher aus dem Thermostaten hervorragte, ein geringer schwachgelber Beschlag von Schwefel wahrgenommen; derselbe nahm zu, als die Temperatur erhöht wurde, und schliesslich setzte sich sämtlicher verflüchtigter Schwefel in gelben Tröpfchen fest. Das Sulfid wurde erst bei 170° C allmählich schwarz.

Aus den Versuchen 55—62 geht hervor, dass sich das Gemenge von Antimonpenta- und -Trisulfid **quantitativ** in krystallinisches **schwarzes Trisulfid** überführen lässt, ich habe also in Übereinstimmung mit Rose und Paul gefunden, dass letzteres unter allen Umständen als **Wägungsform** verwendet werden kann.

Man hat daher bei der **quantitativen Bestimmung des Antimons** folgendermassen zu verfahren:

In die Lösung, welche Antimonoxyd, Antimonsäure oder beide zugleich und höchstens $^1/_4$ ihres Gesamtvolumens (vergl. später) konzentrierte Salzsäure enthalten darf, wird anderthalb Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ein flotter Strom

von Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag absitzen lassen, auf das Siebröhrchen einer zerlegbaren „LIEBIG'schen Ente" filtriert, mit Schwefelwasserstoff- und reinem Wasser vollständig ausgewaschen, einige Male mit 96%igem Alkohol abgesaugt, sodann im Kohlensäurestrom eine halbe Stunde bei 110—130° C getrocknet, die Temperatur langsam auf 250° C erhöht und eine halbe Stunde dabei erhalten. Hierauf lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, bringt das Siebröhrchen in einen, etwas Natronkalk enthaltenden Exsikkator und wägt nach einer Stunde. Eine Kontrollwägung ist bei Einhaltung der genannten Bedingungen nicht mehr erforderlich.

II. Teil.

Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Arsens als Tri- und als Pentasulfid.

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES ARSENS ALS TRISULFID.

In der 1. Auflage seines „HANDBUCHES DER ANALYTISCHEN CHEMIE“ (Berlin, **1829**, Seite 343) gibt H. ROSE die Fällung bereits in der heute noch üblichen Weise an; darnach hat man „Schwefelwasserstoff solange durch die Auflösung der arsenigen Säure strömen zu lassen, bis diese vollständig damit gesättigt, und sie dann an einen mässig warmen Ort zu stellen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Durch diese Massregel sollen die letzten Spuren von Schwefelarsenik, welche in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen werden.“

In der 6. Auflage (**1871**, 390) empfiehlt er, den Schwefelwasserstoff nach der Fällung durch Kohlensäure zu vertreiben.

Genauere Resultate erhält man (1. Auflage, 344), wenn man einen Teil des auf einem gewogenen Filter getrockneten Trisulfides oxydiert, die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbarium als Bariumsulfat fällt und den Schwefel bestimmt; aus der Menge des letzteren lässt sich das Arsen berechnen.

BUNSEN (LIEB. ANN. D. CHEM. U. PHARM. **192**, 305; 1878) entfernt den im Niederschlag nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser noch festgehaltenen Schwefel, in-

dem er zweimal mit Alkohol, viermal mit Schwefelkohlenstoff und dreimal abermals mit Alkohol extrahiert und das Sulfid bei 100° C trocknet.

PULLER (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **10,** 45; 1871) vertreibt den Schwefelwasserstoff sogleich nach der Fällung durch Kohlensäure, um das Waschen mit Schwefelkohlenstoff zu ersparen. Nach seinen Untersuchungen ist das Arsentrisulfid stärker hygroskopisch als Filtrierpapier.

MOHR (LEHRBUCH DER TITRIERMETHODEN, 6. Auflage, 366) löst das abfiltrierte und ausgewaschene Trisulfid in Ammoniak, dampft in einer gewogenen Schale auf dem Wasserbade zur Trockene ein und wägt als Trisulfid.

AL. CLASSEN und R. LUDWIG (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. **18,** 1112; 1885; ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **25,** 105; 1886) destillieren das Arsen mit Ferrosulfat und Salzsäure [EMIL FISCHER (LIEB. ANN. D. CHEM. U. PHARM. **208,** 182; 1881) hatte Ferrochlorid und Chlorwasserstoffsäure angewendet] vertreiben im Destillate durch einen starken Kohlensäurestrom die Luft, fällen sodann mit Schwefelwasserstoff, dessen Überschuss gleichfalls durch Kohlensäure entfernt wird, lassen den Niederschlag absitzen und hebern die darüber befindliche, klare Lösung ab. Das in der stark salzsauren Flüssigkeit zurückbleibende Arsentrisulfid wird in Ammoniak gelöst und mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd gekocht. Die Schwefelsäure wird mit Chlorbarium gefällt und aus dem Schwefel das Arsen berechnet.

L. DE KONINCK (NEDERL. TYDSCHR. PHARM. **6,** 365—368; CHEM. CENTRALBL. **1895** I, 300) erklärt die Bestimmung des Arsens als Trisulfid für sehr genau; „wenn der Niederschlag mit Pentasulfid und Schwefel verunreinigt ist, bestimmt man letzteren nachträglich dadurch, dass man mit konzentrierter Kalilauge bis zur vollständigen Lösung und hierauf mit Wasser und Kaliumpermanganat versetzt, bis die Flüssigkeit grünlichrot gefärbt ist; sodann gibt man Salzsäure bis zur vollständigen Aufhellung zu und fällt mit Chlorbarium die entstandene Schwefelsäure."

BÄCKSTRÖM (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM., **31,** 663; 1892) oxydiert das erhaltene Trisulfid mit Salpetersäure

zu Arsen- und Schwefelsäure; letztere verjagt man nach dem Eindampfen der Lösung in einem Platintiegel und wägt den Rückstand als Arsenpentoxyd, As_2O_5.

Eine eingehende Prüfung erfuhren die meisten der bisher genannten Methoden durch FRIEDHEIM und MICHAELIS (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **34**, 521; 1895). Sie wendeten bei der Filtration ihrer Arsenniederschläge Gooch-Tiegel an, filtrierten das aus salzsäurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einer Stunde vollständig gefällte Arsentrisulfid 10 Minuten nach beendigter Fällung, wuschen gut aus und trockneten bei 105 bis 110° C. Die Resultate waren jedoch sämtlich **um 0,5 % zu hoch.** Durch Oxydation des Sulfides mit rauchender Salpetersäure ermittelten sie, dass der Fehler durch Schwefel verursacht war. Ein Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff verminderte zwar das Plus, beseitigte es jedoch nicht vollständig; da eine ungenügende Extraktion ausgeschlossen erschien — es wurde mit siedendem Schwefelkoklenstoff gearbeitet — musste die Ursache der zu hohen Resultate in der Bildung von **sulfarseniger Säure,** $As(SH)_3$, zu suchen sein, mit anderen Worten: das Arsentrisulfid hielt Schwefelwasserstoff (und nicht Schwefel) zurück. Infolgedessen sind auch alle die Methoden ungenau, bei welchen aus dem Schwefelgehalt des As_2S_3 das Arsen berechnet wird, z. B. das Verfahren von CLASSEN-LUDWIG (l. c.) Unrichtig ist auch die Methode von MOHR (l. c.) da sich beim Eindampfen der ammoniakalischen Trisulfidlösung stets arsenige Säure bildet. Auch die von BÄCKSTRÖM vorgeschlagene Bestimmung als As_2O_5 ist nicht einwandfrei; denn bei 330° C, wo das Arsenpentoxyd sich bereits leicht verflüchtigt, ist die Schwefelsäure noch beständig. — Die Beobachtung ROSE'S, Arsentrisulfid sei in Schwefelwasserstoff löslich, fanden FRIEDHEIM und MICHAELIS nicht bestätigt; das Vordrängen des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure ist nicht bloss überflüssig, sondern direkt zu verwerfen, da durch zuviel Kohlensäure Trisulfid wieder in Lösung gebracht wird. Die Beobachtung PULLER'S endlich, Arsentrisulfid sei hygroskopisch, ist nach ihren Untersuchungen nicht richtig.

Als **Ausgangsmaterial** diente die genannte arsenige Säure von MERCK mit einem Gehalte von 0,31 % Sb_2O_3.

An der ev. auftretenden Trübung des Filtrates von der Arsenfällung beim Verdünnen mit Wasser liess sich in einfacher Weise erkennen, ob sich das Antimon im Niederschlag befand oder nicht. War das Arsensulfid frei von Antimon, schied sich also im Filtrate beim Vermischen mit Wasser Antimonsulfid ab, so liess sich durch Abzug des Antimongehaltes von der Menge des ursprünglich angewendeten Arsentrioxydes der Fehler leicht eliminieren. Ergab jedoch das Filtrat keine Antimonausscheidung, so befand sich das Antimon im Niederschlag; bei den gemachten Versuchen würde aber die hiedurch entstandene Differenz an berechnetem $As_2 S_3$ erst bei Anwendung von 1 gr. verunreinigter Substanz 0,1 mgr. weniger betragen als sich bei ganz reiner Säure ergeben würde; da ich überhaupt nur mit Substanzmengen unter 0,5 gr. arbeitete, kann dieser Fehler für meine Versuche nicht in Betracht kommen.

Die im folgenden erwähnte Normal-Salzsäure wurde durch Verdünnen von 180 ccm Salzsäure vom spez. Gew 1,105 mit Wasser auf 1 Liter hergestellt.

1. Versuchsreihe.

Dieselbe bezweckte die Gewinnung von Anhaltspunkten zur Entscheidung über die Wahl geeigneter **Waschflüssigkeiten** für das gefällte Arsentrisulfid.

Die Arsenlösung wurde in der Weise hergestellt, dass eine abgewogene Menge $As_2 O_3$ in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und mit 100 ccm Normal-Salzsäure versetzt wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 350 ccm wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang Schwefelwasserstoff in mässig raschem Strome eingeleitet, wobei sich momentan gelbes Trisulfid abschied, der Niederschlag 15 Minuten lang absitzen lassen und filtriert. Die am Becherglase und Einleitungsrohr haftenden Teilchen wurden in einigen Tropfen Ammoniak gelöst und mit Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser wieder gefällt. Der Gesamtniederschlag wurde zuerst mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Normalsalzsäure und **reinem Wasser** gut gewaschen und

A. einige Male mit Alkohol abgesaugt, bei 105 bis 110° C getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet *)	Differenz:
63.	0,1237 gr	0,1539 gr	0,1538 gr	+ 0,1 mgr
64.	0,1801 gr	0,2244 gr	0,2240 gr	+ 0,4 mgr
65.	0,2209 gr	0,2746 gr	0,2747 gr	+ 0,1 mgr
66.	0,2298 gr	0 2861 gr	0,2857 gr	+ 0,4 mgr
67.	0,4460 gr	0,5548 gr	0,5545 gr	+ 0,3 mgr

Nach erneutem Trocknen bei 105° C blieb das Gewicht konstant; doch liessen sich noch geringe Mengen Schwefel durch einmaliges Waschen mit Alkohol, dreimaliges mit Schwefelkohlenstoff und viermaliges mit Alkohol extrahieren:

Nr.	Abnahme:	Maximal-Differenz:
63.	0,2 mgr	— 0,1 mgr
64.	0,8 mgr	— 0,4 mgr
65.	1,5 mgr	— 1,4 mgr
66.	—	—
67.	1,1 mgr	— 0,8 mgr

B. je fünfmal mit Alkohol, **Schwefelkohlenstoff** und Alkohol behandelt, bei 105° C getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
68.	0,2197 gr	0,2731 gr	0,2731 gr	0 0 mgr
69.	0,2217 gr	0,2752 gr	0,2756 gr	— 0,4 mgr
70.	0,2548 gr	0,3168 gr	0,3167 gr	+ 0,1 mgr
71.	0,3077 gr	0,3821 gr	0,3825 gr	— 0,4 mgr
72.	0,3512 gr	0,4362 gr	0,4365 gr	— 0,3 mgr
73.	0,3548 gr	0,4407 gr	0,4410 gr	— 0,3 mgr

C. zwölfmal mit **heissem Alkohol** ausgewaschen und bei 105° C getrocknet:

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
74.	0,1635 gr	0,2033 gr	0,2032 gr	+ 0,1 mgr
75.	0,2011 gr	0,2495 gr	0,2500 gr	— 0,5 mgr
76.	0,2017 gr	0,2503 gr	0,2508 gr	— 0,5 mgr
77.	0,4785 gr	0,5943 gr	0,5950 gr	— 0,7 mgr

*) As = 75,0; O = 16,00; S = 32,06.

In sämtlichen Filtraten ergab sich weder beim Verdünnen mit Wasser noch bei mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Ausscheidung; es war demnach innerhalb einer Stunde alles Arsen gefällt worden, und das Antimon befand sich im Niederschlage; eine Korrektur der Resultate war also nach den Ausführungen auf Seite 37 nicht erforderlich.

TREADWELL empfiehlt in seinem „kurzen Lehrbuch der analytischen Chemie, (1. Auflage, **1902,** II, 136), das Arsentrisulfid mit **heissem Wasser** auszuwaschen. Um nun zu erfahren, ob sich nicht dabei störende Nebenprozesse abspielen, kochte ich etwas Sulfid, wie es bei den Versuchen gewonnen worden war, höchstens 5 Minuten mit reinem Wasser, wobei ich eine ganz schwache Schwefelwasserstoff-Entwicklung feststellen konnte, und filtrierte. Die erhaltene, schwach gelbe, flurreszierende Flüssigkeit blieb zwölf Stunden sich selbst überlassen, dann wurden die abgeschiedenen Bestandteile (As_2S_3) abfiltriert und abermals eine schwach gelb gefärbte Lösung erhalten, die offenbar kolloidales Arsentrisulfid*) enthielt. Erst nach Zugabe grösserer Mengen

*) BERZELIUS berichtet bereits in seinem HANDBUCHE (WÖHLERS Übersetzung, 5. Auflage, II, 269), dass das mit Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelarsen in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich sei. — Eingehend hat die Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung von arseniger Säure stattfinden, HANS SCHULZE (JOURN. F. PRAKT. CHEM. **25,** 431; 1882) studiert. Die einprozentige wässerige Lösung (gleichgiltig, ob von amorpher oder krystallinischer arseniger Säure wird schon nach Eintritt einiger Blasen von Schwefelwasserstoff gelb gefärbt. Beim Sättigen mit diesem Gas bilden sich zwar dünne Häutchen an der Oberfläche, allmählich fallen auch Flocken von As_2S_3 nieder, aber ihre Menge beträgt nur 1 bis 1,5% der vorhandenen arsenigen Säure. Die durch Filtration erhaltene Flüssigkeit ist im durchfallenden Lichte klar und gelbrot, im auffallenden undurchsichtig und rötlich gelb fluoreszierend. Sie enthält alles Arsen als Trisulfid und kein Trioxyd mehr, wie durch die Bestimmung von Arsen und gebundenem Schwefel (gefundenes Verhältnis 2:3) oder durch einfaches Eindampfen und Wägen des Rückstandes gefunden wurde; ist das Arsentrisulfid einmal abgeschieden, so löst es sich, auch beim Verdunsten im Vakuum, im Wasser nicht mehr. Auf dem Dialysator lässt eine kolloidale Lösung von Arsentrisulfid nicht einmal Spuren As_2S_3 diffundieren, während dies bei etwa vorhandener arseniger Säure der Fall ist. Es gelang H. SCHULZE, Lösungen bis zu 37,46% Gehalt an As_2S_3 herzustellen;

Salzsäure und kurzem Einleiten von Schwefelwasserstoff wurden die letzten Reste gelösten Arsens gefällt und damit ein arsenfreies Filtrat erhalten.*) — Aus diesem qualitativen Versuche ist ersichtlich, dass man Arsentrisulfid **nicht** mit heissem Wasser in Berührung bringen darf.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist demnach folgendes:

1. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen arseniger Säure, welche mässige Mengen Salzsäure (in unserem Falle ca. 1% H Cl) enthalten, findet folgender chemischer Prozess statt:

$$As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O.$$

2. Es genügt bei mässig raschem Gasstrom **eine Stunde,** um die Fällung quantitativ zu gestalten.
3. Der Niederschlag enthält, mit **Wasser** allein gewaschen, noch geringe Mengen Schwefel, herrührend von der Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff, welche sich durch ein geeignetes Lösungsmittel ohne Schwierigkeiten entfernen lassen.

---

in verdünntem Zustande sind sie beständig, in konzentrierterem scheiden sie bei längerem Stehen etwas Schwefelarsen aus; höhere Temperatur ist dabei von geringem Einfluss. Das kolloidale Arsentrisulfid wird dagegen bei Zusatz gewisser Säuren und anderer Substanzen, wie Kohle, Eisenchlorid, ausgefällt. Der Grad der Verdünnung der einzelnen Säuren, bei dem sie gerade noch Schwefelarsen ausfällen, entspricht annähernd ihren Affinitätskonstanten; bei Salzlösungen dagegen steigt mit der Wertigkeit des Metalls die Fällungsenergie. — — KÜSTER UND DAHMER (ZEITSCHR. F. ANORGAN. CHEM. **33,** 1; 1902) fanden, dass das bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf arsenige Säure in wässeriger Lösung gebildete kolloidale Arsentrisulfid, welches beim Ansäuren der Lösung quantitativ ausfällt, quantitativ vorhanden bleibt, wenn der Schwefelwasserstoff durch ein anderes Gas, etwa Wasserstoff aus der Flüssigkeit verdrängt wird.

*) Diese Beobachtung steht im Einklang mit einem Versuch von DECOURDEMANCHE (J. CHEM. MED. **3,** 229), wonach sich beim Kochen des Arsentrisulfides mit Wasser etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, während eine Spur arseniger Säure sich löst. So gelang es DE CLERMONT und FROMMEL (COMPTES RENDUES **86,** 828; JAHR.-BER. D. CHEMIE **1878,** 125 und 1051), Schwefelarsen, das 200 mgr Arsen entsprach, durch Kochen mit Wasser nach Abdestillation von 500 bis 600 ccm völlig zu zersetzen.

4. Dabei leistet **heisser Alkohol** dieselben guten Dienste wie **Schwefelkohlenstoff.**
5. Auswaschen mit **heissem Wasser** ist zu verwerfen, da es das Trisulfid hydrolisiert.

2. Versuchsreihe.

Durch die folgenden Bestimmungen sollte festgestellt werden, ob die Gegenwart verschiedener **Salzsäuremengen** von Einfluss auf die Fällung ist, ferner ob die Wahl der Waschflüssigkeit die gleiche Bedeutung hat wie bei der Bildung des Trisulfides in schwach saurer Lösung.

Eine abgewogene Menge $As_2 O_3$ wurde in Kalilauge gelöst, mit Wasser auf 230 ccm verdünnt und 120 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt (also $^1/_3$ des Gesamtvolumens); in diese Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag absitzen lassen, filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, das 30% konzentrierte Salzsäure enthielt, und reinem Wasser gut ausgewaschen und

A. 2 bis 3 mal mit Alkohol abgesaugt, bei 105° C getrocknet und gewogen:

Nr.	$As_2 O_3$ (antimonhaltig) abgewogen:	$As_2 S_3$ gefunden:	$As_2 S_3$ berechnet:	Differenz:
77.	0,2129 gr	0.2663 gr	0,2647 gr	+ 1,6 mgr
78.	0,2234 gr	0,2790 gr	0,2777 gr	+ 1,3 mgr

Hierauf wurde einmal mit Alkohol, dreimal mit Schwefelkohlenstoff und viermal mit Alkohol nachgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen:

Nr.	Abnahme:	Maximal-Differenz:
77.	0,3 mgr	+ 1.3 mgr
78	0,4 mgr	+ 0,9 mgr

B je fünfmal mit Alkohol, Schwefelwasserstoff und Alkohol gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
79.	0,1780 gr	0,2223 gr	0,2213 gr	+ 1,0 mgr
80.	0,1834 gr	0,2292 gr	0,2280 gr	+ 1,2 mgr
81.	0,2429 gr	0,3028 gr	0,3019 gr	+ 0,9 mgr
82.	0,2513 gr	0,3131 gr	0,3125 gr	+ 0,6 mgr
83.	0,3719 gr	0,4633 gr	0,4623 gr	+ 1,0 mgr

Im Filtrate fiel sowohl nach starkem Verdünnen mit Wasser wie nach einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff nichts mehr, es war also sowohl alles Arsen wie alles Antimon im Niederschlage enthalten. Dies war auch der Fall bei

C.; es wurde der Niederschlag noch zwölfmal mit heissem Alkohol abgesaugt.

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
84.	0,1635 gr	0,2035 gr	0 2033 gr	+ 0,2 mgr
85.	0,1730 gr	0,2147 gr	0,2150 gr	— 0,3 mgr
86.	0,2054 gr	0,2551 gr	0 2554 gr	— 0,3 mgr
87.	0,2302 gr	0,2859 gr	0,2862 gr	— 0,3 mgr
88.	0,2369 gr	0 2941 gr	0,2945 gr	— 0,4 mgr
89.	0 2421 gr	0,3007 gr	0,3010 gr	— 0,3 mgr

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf stark salzsaure Arsentrioxydlösungen erhält man also eine grössere Niederschlagsmenge als dem theoretischen Werte für As_2S_3 entspricht. FRIEDHEIM und MICHAELIS (l. c.) führen diese Erscheinung auf die Bildung eines Sulfhydrates zurück; dasselbe wird nach 84—89 durch heissen Alkohol zersetzt.

Das bei den Versuchen 77—89 erhaltene Sulfid war viel dunkler gefärbt als das bei der Fällung aus schwach saurer Lösung erzielte.

Um nun zu erfahren, ob die Menge der anwesenden Salzsäure, welche die zu hohen Resultate verursacht, auf die Quantität des mit ausfallenden Sulfhydrates einen Einfluss ausübt, wurde

D. eine abgewogene Menge As_2O_3 in 10 ccm Kalilauge (1 : 10) gelöst, mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,10) und 10 ccm Wasser versetzt und 100 ccm konzentrierte Salzsäure (also $^4/_5$ des Gesamtvolumens) hinzugefügt, eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag absitzen lassen, filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser (75% konzentrierte Salzsäure) und reinem Wasser, sowie je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
90.	0,2187 gr	0,2801 gr	0,2718 gr	+ 8,3 mgr
91.	0,2313 gr	0 2950 gr	0,2875 gr	+ 7,5 mgr

Diese Resultate sind also zu hoch und zwar um ca. 3%; das Filtrat ergab jedoch beim Verdünnen mit Wasser und kurzem Einleiten von Schwefelwasserstoff eine geringe Abscheidung von Antimontrisulfid; welches auf einem Siebröhrchen gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser, reinem Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, bei 90° C getrocknet und zur Wägung gebracht wurde:

Nr.	Sb_2S_3
90.	0,8 mgr
91.	0,8 mgr

Um diese Beträge von 0,8 mgr verringern sich also die festgestellten Differenzen, eine Menge, die gegenüber den an und für sich zu hohen Ergebnissen nicht in Betracht kommt.

Das Arsentrisulfid hatte in diesem Falle eine rein citronengelbe Farbe, während es bei sämtlichen vorhergehenden Versuchen (63—89) infolge der Verunreinigung mit Antimonsulfid, viel dunkler gelb (fast orange) erschien.

Das Schwefelarsen wurde mit Wasser zehnmal und mit heissem Alkohol fünfmal nachgewaschen, abgesaugt und bei 105° C abermals getrocknet:

Nr.	Abnahme:	Maximal-Differenz:
90.	2,4 mgr	+ 5,9 mgr
91.	2,0 mgr	+ 5,5 mgr

Bei erneuter Behandlung mit heissem Alkohol liess sich keine Abnahme mehr feststellen.

Fassen wir das Ergebnis dieser Versuchsreihe zusammen, so finden wir:

1. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf arsenige Säure-Lösungen, welche **viel konzentrierte Salzsäure** enthalten, bilden sich neben Arsentrisulfid geringe, aber durchaus nicht zu vernachlässigende Mengen eines **Sulfhydrates.***)
2. Die Quantität desselben ist lediglich abhängig von dem Säuregehalt der zu fällenden Flüssigkeit.
3. Schwefelkohlenstoff wirkt gar nicht, heisser Alkohol bei Vorhandensein geringerer Mengen Sulfhydrat vollständig, bei Anwesenheit grösserer Mengen nur bis zu einem gewissen Grade zersetzend ein.
4. Auch aus stark salzsaurer Lösung wird das Arsen in einer Stunde vollständig gefällt.
5. Eine geringe Beimengung von Antimon wird bei der Fällung des Arsens als Trisulfid mit diesem noch niedergeschlagen, solange die Volummenge der vorhandenen konzentrierten Salzsäure ca. 30 % nicht oder nur wenig übersteigt; dagegen gelingt die Trennung des Arsens von wenig Antimon vollständig, wenn auf 1 Teil der Lösung mindestens 2 Teile konzentrierte Säure treffen.

---

*) Die Bildung des Sulfhydrates wurde auch von S. LINDER und H. PICTON (CHEM. SOC. JOURN. **61,** 114) beobachtet. Sie fanden, dass bei der Fällung von arseniger Säure, welche in saurem, weinsaurem Kalium, gelöst ist, durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag entsteht, der nach Verdrängung des ungebundenen Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoffgas mehr Schwefel enthält, als sich für As_2S_3 berechnet. Auch das durch Eintragen einer salz- oder essigsauren Lösung von arseniger Säure in Schwefelwasserstoffwasser erhaltene Sulfid ist schwefelreicher als das reine Trisulfid. LINDER und PICTON vermuten, dass der Schwefel als Schwefelwasserstoff an das Sulfid gebunden ist; denn Schwefelkohlenstoff vermindert den Schwefelgehalt nicht, ein Wasserstoffstrom führt bei 115° C Schwefelwasserstoff aus dem Niederschlag fort; die meisten der von ihnen gefundenen Werte führen zur Formel: $8\,As_2S_3\,H_3S$. — Nach meinen Versuchen ergibt sich ein an Schwefelwasserstoff noch reicheres Sulfhydrat.

3. Versuchsreihe.

Bei derselben wurde der **Einfluss der Temperatur** auf den Ausfall der Resultate studiert. Die Lösung wurde wie bei den Versuchen 77—89 in der Weise hergestellt, dass auf 2 Teile Wasser 1 Teil konzentrierte Salzsäure traf. Das Auswaschen erfolgte mit Schwefelwasserstoffwasser, reinem Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, das Trocknen bei 105° C. Zuerst wurde bei

A. die Fällung **bei 40° C** vorgenommen:

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
92.	0,2591 gr	0,3226 gr	0,3221 gr	+ 0,5 mgr
93.	0,4063 gr	0,5057 gr	0,5052 gr	+ 0,5 mgr

Diese Resultate stimmen ungefähr mit denen von 79—83 überein; ein merklicher Einfluss der Temperatur war also nicht wahrzunehmen. — Wie sich erwarten liess, ergab das Filtrat weder beim Verdünnen mit Wasser noch bei erneuter Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Ausscheidung, es war also das Antimon und alles Arsen ausgefallen.

B. Die Fällung erfolgte **bei 70° C.** Beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs in die Lösung bedeckten sich die Innenwände des Becherglases und das Uhrglas, mit welchem das Gefäss zugedeckt war, alsbald mit gelbem Trisulfid, es verflüchtigte sich also etwas Trichlorid, das durch Schwefelwasserstoff sogleich niedergeschlagen wurde und sich als Beschlag, schliesslich selbst auf der Aussenseite des Becherglases, festsetzte.

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
94.	0.2178 gr	0,2704 gr	0,2708 gr	— 0,4 mgr
95.	0,2380 gr	0,2954 gr	0,2959 gr	— 0,5 mgr

Auch hier ergab das Filtrat keine Antimonreaktion, noch eine erneute Arsenabscheidung. Arsen und Antimon befanden sich also im Niederschlag.

Es ergibt sich also, dass bereits **bei 70° C** sich aus einer Arsentrioxydlösung, welche grössere Mengen **Salzsäure** enthält, wägbare Mengen **Arsen verflüchtigen,** welche allerdings bei gleichzeitigem Einleiten von Schwefelwasserstoff grösstenteils als Arsentrisulfid niedergeschlagen werden als eine die Wände des Becherglases bedeckende dünne Kruste. Die Resultate 94 und 95 verdanken ihre befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten nur dem Umstande, dass das gebildete Sulfhydrat (ca. 1—1,5 mgr) den Verlust kompensiert.

Anm. Wesentlich anders verhält sich eine Lösung von arseniger Säure, die nur **wenig** Salzsäure enthält; eine solche wurde in der bei der 1. Versuchsreihe (Seite 37) geschilderten Art und Weise (250 ccm Wasser und 100 ccm Normalsalzsäure) hergestellt, bei 70° C eine Stunde lang gefällt und filtriert; es war kaum etwas von einem Beschlag der Wände des Becherglases wahrzunehmen. Auch die Resultate stimmen so ziemlich mit den Ergebnissen der Versuche 68—73 überein (Waschflüssigkeit war hier wie dort Alkohol und Schwefelkohlenstoff).

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
96.	0,2969 gr	0,3685 gr	0,3692 gr	— 0,7 mgr
97.	0,6957 gr	0,8640 gr	0,8650 gr	— 1,0 mgr

Die Temperatur war also bei diesem Versuche ohne merklichen Einfluss.

4. Versuchsreihe.

Diese sollte darüber Aufklärung verschaffen, ob ein Verdrängen des Schwefelwasserstoffs durch **Kohlensäure** nach beendigter Fällung aus stark salzsaurer Lösung von Einfluss auf das gebildete Sulfhydrat ist.

Es wurde eine abgewogene Menge As_2O_3 in etwas Kalilauge gelöst, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und 110 ccm konzentrierte Salzsäure (ca. $^1/_3$ des Gesamtvolumens) zugegeben. In diese Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und sogleich durch Kohlen-

säure verdrängt; das Auswaschen des Niederschlages wurde mit Wasser, das 30% konzentrierte Salzsäure enthielt, reinem Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff vorgenommen, das Trocknen erfolgte bei 105° C wie früher.

A. Es wurde nach beendigter Fällung **20 Minuten lang** ein rascher Kohlensäurestrom eingeleitet:

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
98.	0,2807 gr	0,3496 gr	0,3490 gr	+ 0,6 mgr
99.	0,3058 gr	0,3808 gr	0,3802 gr	+ 0,6 mgr

Das Filtrat enthielt noch grössere Mengen Schwefelwasserstoff; bei erneuter Sättigung mit diesem Gase, auch beim Verdünnen, schied sich kein Arsen- noch Antimontrisulfid mehr aus. — Wie sich durch Vergleich mit 79 bis 83 ergibt, ist hier die Kohlensäure ohne Einfluss auf das Arsentrisulfid geblieben.

B. Die Einwirkung der Kohlensäure dauerte **eine Stunde:**

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
100.	0,2115 gr	0,2620 gr	0,2629 gr	— 0,9 mgr
101.	0,2975 gr	0,3662 gr	0,3675 gr	— 1,3 mgr

Das Filtrat roch zwar noch schwach nach Schwefelwasserstoff, beim Wiedereinleiten des letzteren war aber doch eine geringfügige Trübung durch As_2S_3 wahrzunehmen. Demnach war infolge der Einwirkung der Kohlensäure Trisulfid wieder in Lösung gegangen, bez. Hydrolyse erfolgt.

C. es wurde **zwei Stunden** Kohlensäure eingeleitet; ich erhielt ein grünlich gefärbtes Filtrat, was erwarten liess, dass die Hydrolyse diesmal weiter vorgeschritten war.

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_3 gefunden:	As_2S_3 berechnet:	Differenz:
102.	0,2315 gr	0,2809 gr	0,2877 gr	— 6,8 mgr
103.	0,2907 gr	0,3558 gr	0,3613 gr	— 5,5 mgr

Nach dreiviertelstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat machte sich darin eine Trübung bemerkbar; die Flüssigkeit blieb 12 Stunden sich selbst überlassen, dann wurde abfiltriert und der noch erhaltene Niederschlag, wie vorher mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen.

Nr.	$As_2 S_3$	Maximal-Differenz:
102.	6,8 mgr	0,0 mgr
103.	5,2 mgr	— 0 3 mgr

Erst jetzt wurde ein klares Filtrat erhalten, aus dem sich beim Verdünnen kein Antimon, bei erneutem Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Arsen mehr abscheiden liess.

Jedenfalls ist es **falsch,** wenn in den Lehrbüchern der analytischen Chemie empfohlen wird, den **Schwefelwasserstoff**-Überschuss durch **Kohlensäure zu verdrängen;** denn je nach der längeren oder kürzeren Einwirkungsdauer der Kohlensäure geht Arsentrisulfid wieder in Lösung.*)

Durch die zweite Versuchsreihe (77– 91) sind die von FRIEDHEIM und MICHAELIS gemachten Beobachtungen bestätigt, dass sich bei der Fällung arseniger Säure aus (stark) salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff eine grössere Niederschlagsmenge ergibt, als dem theoretischen Werte für $As_2 S_3$ entspricht, dass eine Stunde zur vollständigen Fällung genügt, dass ferner das Einleiten von Kohlensäure nicht bloss überflüssig, sondern direkt schädlich ist. Nebenbei will ich noch erwähnen, dass ich bei den vielen Wägungen mich davon überzeugte, dass das Arsentrisulfid nicht hygroskopisch ist, wie bereits FRIEDHEIM und MICHAELIS im Gegensatz zu PULLER gefunden hatten. — Die Methoden, welche sich auf die Bestimmung des Schwefels im sulfhydrathaltigen Arsentrisulfid

*) Versuche in dieser Richtung liegen vor von WARD (JAHR.-BER. D. CHEMIE **1873,** 235). Darnach beginnt, wenn man durch in Wasser verteiltes, durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelarsen Kohlensäure einleitet, eine Zersetzung des Sulfids, sobald die Temperatur 35° C übersteigt; bei höherer Temperatur werden grössere Mengen, bei 100° C in 2,5 Stunden 24 % des vorhandenen Trisulfides zersetzt.

gründen, sind von vorne herein unrichtig. — Es muss hier betont werden, dass man das Arsentrisulfid stets aus ganz schwach saurer Lösung, d. h. nach starker Verdünnung mit Wasser, fällen muss, um die Bildung des zu hohe Resultate ergebenden Sulfhydrates hintanzuhalten. Ist man jedoch genötigt, die Fällung in stark saurer Lösung vorzunehmen, so muss man den Niederschlag wieder in Kalilauge auflösen, mit Chlor oder Brom oxydieren und als $As_2 S_5$ das Arsen zur Wägung bringen.

Für die **quantitative Bestimmung von Arsen als Trisulfid** ergibt sich demnach folgende Vorschrift:

Die Lösung, welche alles Arsen in der dreiwertigen Form und keine oxydierenden Substanzen enthalten soll, wird mit Salzsäure (am besten 25 ccm konzentrierte Säure auf 1000 ccm Flüssigkeit) versetzt. Ist bereits Säure vorhanden, so hat man entsprechend zu verdünnen. Hierauf leitet man bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang Schwefelwasserstoff (ungefähr 2 Glasblasen pro eine Sekunde genügen) ein, lässt den Niederschlag absitzen, filtriert unter mässigem Ansaugen einer Wasserstrahlpumpe bei Anwendung eines Siebröhrchens, gewinnt die am Becherglas und Einleitungsrohr befindlichen Teilchen durch Lösen in Ammoniak und Wiederfällen mit Schwefelwasserstoff-Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit einer annähernd normalen Salzsäure (hergestellt durch Verdünnen 20%iger auf das 7-fache Volumen), welche man mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann bis zum Verschwinden der Salzsäure- und Schwefelwasserstoffreaktion mit reinem Wasser und saugt schliesslich zweimal mit kaltem und zehnmal mit heissem Alkohol ab. Man trocknet bei 105—110° C 1—1½ Stunden und wägt bei verschlossenem Siebröhrchen. Eine Kontrollwägung nach vorhergegangenem erneutem Trocknen ist dann überflüssig.

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG VON ARSEN ALS PENTASULFID.

Die älteste Angabe über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure stammt von BERZELIUS (POGG. ANN. D. PHYS. U. CHEM. **7**, 2); darnach bildet sich bei einigermassen konzentrierter Lösung Pentasulfid. — Von GMELIN (HANDBUCH, 5. Auflage, 1853, **2**, 690) wurde der Vorgang durch folgende Formel ausgedrückt:

$$As\,O_5 + 5\,H\,S = As\,S_5 + 5\,H\,O.$$

H. LUDWIG (ARCH. PHARM. **147**, 32—34) erwähnt, dass WACKENRODER in seinem Diktate über gerichtliche Chemie sagte, Arsensäure werde auch bei Gegenwart von Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zuerst zu arseniger Säure reduziert und diese als Trisulfid, gemengt mit Schwefel, gefällt. LUDWIG (l. c.) findet, dass zuerst hellgelber Schwefel entsteht, später citronengelbes Trisulfid, und hält den Niederschlag für ein Gemenge beider. — Nach H. ROSE kann aus dem so erhaltenen Niederschlag (HANDBUCH DER ANALYTISCHEN CHEMIE, **1851**, 383) durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat braunes Silberarseniat dargestellt werden, während reines Trisulfid bei der gleichen Behandlung gelbes Silberarsenit liefert. — OTTO (LEHRBUCH DER ANALYTISCHEN CHEMIE 2. Auflage, 1019), FRESENIUS (HANDBUCH DER QUANTITATIVEN ANALYSE, 1856), WILL (1857) und WICKE (1857) sehen den bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure entstandenen Niederschlag für Pentasulfid an. H. ROSE (POGG. ANN. D. PHYS. U. CHEM. **107**, 186) beobachtete, dass bei kurzer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung von Arsensäure letztere teilweise zu arseniger Säure reduziert wird; es scheidet sich dabei milchiger und schwer filtrierbarer Schwefel aus, dem stets etwas Schwefelarsen beigemengt ist; es lässt sich seiner Überzeugung nach also Arsensäure als Pentasulfid nicht quantitativ bestimmen. — Die Genannten haben sich nur qualitativ mit der Sache befasst; erst BUNSEN machte (LIEB. ANN. D. CHEM. U. PHARM. **192**, 319 und 320; 1878) quantitative Versuche; er gab die Anleitung, die mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Arsensäure-

lösungen auf einem Wasserbade heiss zu erhalten und sehr lange einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff durch dieselben in der Wärme und zuletzt während des Erkaltens streichen zu lassen. „Der lange Zeit zur völligen Abscheidung erfordernde Niederschlag, welcher, wenn stets ein grosser Überschuss von Schwefelwasserstoff vorhanden war, ganz frei von Trisulfid ist, wird mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen."

Die Ausführungen BUNSEN's fanden eine Bestätigung und weitgehende Ergänzung durch die Arbeit von Dr. B. BRAUNER und F. TOMIČEK: „Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure — (WIENER MONATSHEFTE FÜR CHEMIE **8**, 607, 599; 1885). Nach einem historischen Überblick, dem die angeführten Daten entnommen sind, kontrolliert dieselbe die Versuche BUNSEN'S und findet dieselben vollauf bestätigt. Die Fällung in der Kälte erfordert sehr viel Zeit und ist überdies unvollständig, daher für analytische Zwecke unbrauchbar. „Das in der Kälte dargestellte Arsenpentasulfid" (pag. 611) „ist hell citronengelb und ungemein fein verteilt im Vergleich mit dem in der Wärme dargestellten", beide besitzen dieselbe Zusammensetzung. — In wässeriger Lösung von Arsensäure bildet sich kolloidales Arsenpentasulfid bei 2—4° C, die Abscheidung desselben erfolgt erst allmählich bei 20° C. — Das Resultat ihrer Untersuchungen fassen BRAUNER und TOMICEK folgendermassen zusammen:

„Bei der Einwirkung von Schwefelwassertoff auf wässerige Arsensäure oder saure Lösungen arsensaurer Salze wird, unter sonst gleichen Umständen

1. desto mehr Arsenpentasulfid gebildet:
   a) je grösser die Menge anwesender Salzsäure,
   b) je grösser die Menge von Schwefelwasserstoff,
   c) je niedriger die Temperatur;
2. desto mehr Arsentrisulfid (neben feinem Schwefel) gebildet:
   a) je geringer die Menge anwesender Salzsäure,
   b) je geringer die Menge von Schwefelwasserstoff,
   c) je höher die Temperatur (zwischen 0° bis 100 etwa).
3. Freie Arsensäure, besonders bei Gegenwart von Salmiak, wird leichter reduziert als saure Lösung eines Arseniats.

4. Das zweite Extrem, d. h. vollständige Bildung von Trisulfid, wird sich weniger leicht, wenn überhaupt, erreichen lassen im Vergleich zum ersten Extrem, d. h. Bildung von Pentasulfid."

Sie gelangen schliesslich zu folgender **„Kritik älterer Angaben"**, deren Wortlaut ich hier wiedergeben möchte, da meine Versuche — wie ich hier gleich vorausnehmen will — die Untersuchungen der Genannten bestätigen und ich mich also ihrer Anschauung über diese verwickelten Verhältnisse nur anschliessen kann. „Die Angabe von BERZELIUS, dass aus wässerigen Arsensäurelösungen durch Schwefelwasserstoff das Arsenpentasulfid gefällt wird, ist nur in qualitativer Hinsicht, d. h. nur insoferne richtig, als die Reaktion der Hauptsache nach in diesem Sinne verläuft, wenn keine fremde Substanz zugegen ist. Sie ist vollkommen richtig, wenn salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen (bei Überschuss von Schwefelwasserstoff) in Betracht gezogen werden. Die Angabe von WACKENRODER und von H. LUDWIG ist nur in Bezug auf die zwischen Arsensäure und Schwefelwasserstoff verlaufende Nebenreaktion richtig. Beide Forscher haben, wie bemerkt, die Reaktion nur qualitativ verfolgt, und Beide haben übersehen, dass dasjenige, was sie für „blassgelben" (WACKENRODER), „hellgelben" oder „hellgräulichgelben" (H. LUDWIG) Schwefel hielten, nichts anderes als **Arsenpentasulfid** ist. Bei Gegenwart von Salzsäure tritt, wie gesagt, die erwähnte Nebenreaktion entweder noch mehr in den Hintergrund oder tritt überhaupt nicht ein. — Die Beobachtung von H. ROSE, dass bei kurzer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung von Arsensäure die **letztere** teilweise zu arseniger Säure reduziert wird, ist richtig. ROSE übersieht nur, dass sein milchig sich ausscheidender, schwer filtrierbarer Schwefel (von dem er übrigens sagt, dass ihm stets etwas Schwefelarsen beigemengt ist) der Hauptsache nach aus (kolloidalem) Arsenpentasulfid besteht. Wir haben den oben beschriebenen Versuch ROSE'S mehreremal (ebenfalls nur qualitativ) wiederholt, wobei wir die Bedingungen desselben (Konzentration, Dauer der Einwirkung, Temperatur) wechselten, aber erhielten immer das Trisulfid mit Pentasulfid gemischt. Auch ROSE gibt keinen, weder qualitativen, noch quantitativen Beweis, dass der von ihm erhaltene

Niederschlag das reine Trisulfid ist, und der Schluss, dass das Arsenpentasulfid und sogar auch das Antimonpentasulfid in isolierter Form nicht existieren können, ist entschieden unhaltbar.“ — „Zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure als Sulfid eignet sich nur die Überführung in das Pentasulfid, und zwar, indem man streng nach BUNSEN arbeitet, oder, wenn freie Arsensäure vorliegen sollte, die Lösung nach Zusatz von viel Salzsäure durch viel Schwefelwasserstoff in der Wärme fällt.“

Es kommen sodann zwei Arbeiten von LE ROY W. MAC CAY in Betracht. In der ersten (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **26,** 635; 1887) empfiehlt er, die salzsaure Lösung der Arsensäure mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und in hermetisch verschliessbaren Flaschen auf dem Wasserbade zu erhitzen; die Abscheidung als Pentasulfid ist in nahezu einer Stunde vollendet. Das lästige Waschen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff wird vermieden, wenn man die Druckflasche nahezu ganz mit Flüssigkeit anfüllt, so dass der Sauerstoff der Luft, der die Schwefelabscheidung bewirkt, ausgeschlossen ist. — Eine Erklärung für die Reduktion der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff sucht die zweite Veröffentlichung (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **27,** 632; 1888) zu geben; es heisst dort: „Leitet man durch eine mit H_2SO_4 oder HCl angesäuerte und auf 70° C erwärmte Lösung von arsensaurem Kali einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff, so entsteht neben etwas Pentasulfid eine kleinere oder grössere Menge einer freien Sulfoxyarsensäure, die unter dem Einfluss der stärkeren mineralischen Säure, respektive der stärkeren Mineralsäure samt Wärme, sich in arsenige Säure und Schwefel spaltet. Die auf diese Weise gebildete arsenige Säure wird nunmehr von dem Schwefelwasserstoff angegriffen und sofort als Arsentrisulfid niedergeschlagen. Die den Reaktionen korrespondierenden Gleichungen sind folgende:

1. $2\,H_3AsO_4 + 5\,H_2S = As_2S_5 + 8\,H_2O$.
2. $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsSO_3 + H_2O$.
3. $2\,H_3AsSO_3 + 6\,HCl = As_2Cl_6 + 6\,H_2O + S_2$.
4. $As_2Cl_6 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,HCl$.

Die Arbeit von JOHANNES THIELE (ANN. D. CHEM. U. PHARM. **265,** 65; 1891) brachte die Bestätigung der Angaben von BRAUNER und TOMIČEK und von LE ROY W.

MAC CAY, dass nämlich die Methode von BUNSEN, genau eingehalten, reines Pentasulfid liefert (Anwendung eines raschen Schwefelwasserstoffstromes und Fällung aus angesäuerter, warmer Lösung), dass aber bei trägem Gasstrome ein Gemenge von Penta- und Trisulfid, sowie Schwefel ausfällt. „Wenn man dagegen eine Lösung von Arsensäure in konzentrierter Salzsäure in der Kälte mit einem raschen Schwefelwasserstoffstrome behandelt, so tritt nach wenigen Augenblicken eine hellgelbe Färbung ein, welche indess nicht aus reinem Pentasulfid besteht, sondern ein Gemenge von diesem mit Schwefel und Trisulfid ist.“ Die Ursache dieser Reduktion ist jedoch nicht der Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Arsensäure in dem Sinne, wie sie MAYRHOFER (LIEB. ANN. D. CHEM. U. PHARM. **158,** 329; 1871) beobachtet hat, zuzuschreiben, da es nicht oder kaum gelang, das hiebei ev. entstehende Chlor nachzuweisen. — „Ebenso wie Arsensäure durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom als Sulfür gefällt wird, geschieht dies auch teilweise, selbst bei raschem Strom, wenn das Gas, z. B. mit Wasserdampf, verdünnt ist.“

Einen Gegensatz zu den bisher gefundenen Tatsachen bilden die von FR. NEHER (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **32,** 45; 1893: „Eine rasche Methode zur vollständigen Fällung des Arsens als Pentasulfid und zur Trennung desselben von Wismut, Blei, Antimon u. ä. Metallen“) mitgeteilten Beobachtungen. Darnach wird aus sehr stark salzsauren Arsensäure-, Blei-, Wismut-, Cadmium-, Zinn- und Antimonlösungen nur das Arsen quantitativ als Pentasulfid gefällt, während die übrigen Metalle in Lösung gehalten werden; dazu sind aber folgende Bedingungen einzuhalten: 1. es muss die zu fällende Lösung auf 1 Teil Wasser mindestens 2 Teile konzentrierte Salzsäure enthalten; die Reaktion verläuft nach diesem Schema:

$$As_2O_5 + 10\,HCl = 2\,AsCl_5 + 5\,H_2O$$
$$AsCl_5 + H_2S = AsCl_3S + 2\,HCl$$
$$AsCl_3S + 3\,H_2O = H_3AsSO_3 + 3\,HCl$$
$$2\,H_3AsSO_3 + 3\,H_2S = As_2S_5 + 6\,H_2O.$$

2. man hat einen raschen, ununterbrochenen Strom von Schwefelwasserstoff (ungefähr 300 Glasblasen pro Minute) anderthalb Stunden lang einzuleiten; meist ist die Fällung schon nach einer Viertelstunde beendet; andernfalls schliesst man den Kolben

fest zu und lässt 1—2 Stunden stehen. Das Filtrat muss stark nach Schwefelwasserstoff riechen. 3. Die Fällung muss in der Kälte erfolgen, ev. unter Abkühlung; auch das Mischen mit Salzsäure hat deshalb allmählich zu erfolgen, da sich sonst Arsentrichlorid bildet. — „Die Lösung der Arsensäure bleibt unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine halbe Minute klar, wird dann grün und trübt sich unmittelbar darauf; der anfangs fein verteilte weisse Niederschlag wird bald flockig und gelb, lässt sich im Gooch-Tiegel leicht abfiltrieren, durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und Schwefelwasserstoff und durch mehrmaliges Ausziehen mit heissem Alkohol von Schwefel befreien; das Waschen mit heissem Alkohol erleichtert dann das Trocknen.“ — Ich möchte noch folgende Stelle citieren, weil ich auf sie im folgenden öfters zurückgreifen muss: „In zwei Fällen, in welchen ich Schwefelwasserstoff durch eine Lösung leitete, die zum Sieden erhitzt worden war und noch dampfte, schied sich in dem Dampf über der Lösung Arsentrisulfid als eine gelbe Wolke aus, welche sich rasch verdichtete und sich als Überzug auf den Wänden der Flasche niederschlug.“

Endlich muss ich noch anführen, dass OSCAR PILOTY und ALFRED STOCK in der später noch ausführlich zu besprechenden Arbeit „Über eine quantitative Trennung des Arsens vom Antimon“ (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. 1897, **30**^{2}, 1649—1655) darauf hinweisen, dass, wie es aus ihren Versuchen sich ohne weiteres erkläre — die Trennung gründet sich auf die Reduktion der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff und die Flüchtigkeit des Arsentrisulfides im Chlorwasserstoffstrom — die Fällung des Arsens als As_2S_5 (oder As_2S_3) nur dann genau sein könne, wenn die Lösungen schwach sauer sind oder bei Gegenwart von viel Salzsäure nicht erwärmt werden. —

Meine Aufgabe bestand nun darin, die Widersprüche welche zwischen den Beobachtungen von BUNSEN, BRAUNER-TOMIČEK und THIELE einerseits, NEHER und PILOTY-STOCK andererseits bestehen, aufzuklären, soweit die Sache für analytische Zwecke von Bedeutung ist.

Ich darf hier gleich vorausschicken, dass, 2 Fälle (121 und 122) ausgenommen, das Antimon niemals sich im Niederschlage befand, sondern stets beim Verdünnen des Filtrates erhalten

werden konnte. Bei 12 Versuchen wurde nun das Antimon in der Weise bestimmt, dass in das stark verdünnte Filtrat noch kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Flüssigkeit einige Stunden stehen blieb und dann der Niederschlag abfiltriert wurde; derselbe wurde gut ausgewaschen und schliesslich je viermal mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff behandelt, bei 95° C getrocknet und gewogen. Es ergaben sich im Mittel bei Anwendung von 0,1 gr verunreinigter arseniger Säure 0,39 mgr Schwefelantimon; letzteres ist jedoch weder Pentasulfid, noch Trisulfid, sondern stets ein Gemenge von beiden, da einesteils das Antimonoxyd nicht vollständig in Antimonsäure übergeführt wird [siehe über die Bestimmung des Antimons als Pentasulfid], andernteils aber durch Schwefelwasserstoff Antimonsäure in stark salzsaurer Lösung reduziert wird (siehe Versuche 153 u. 154), aber nicht vollständig. So erklärt sich auch die Verschiedenheit des hier gefundenen Antimongehaltes von dem auf Seite 3 (0,31%, entsprechend 0,36 mgr pro 0,1 gr verunreinigter arseniger Säure). Letzterer ist daher, weil richtig, den vorzunehmenden Korrekturen zu Grunde gelegt; es ist jedesmal bei Angabe der gewogenen Substanzmenge (abgesehen natürlich von Versuch 121 und 122) der Antimongehalt bereits in Abzug gebracht.

Die **Oxydation der arsenigen Säure** zu Arsensäure wurde folgendermassen bewerkstelligt: Eine abgewogene Menge Substanz wurde in einem grösseren Porzellantiegel mit konzentrierter **Salpetersäure** 3/4 bis 1 Stunde sich selbst überlassen, vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt und, nachdem die Entwicklung roter Dämpfe nachgelassen, zur Trockene eingedampft und diese Operation wiederholt. Eine erneute Zugabe von Salpetersäure erfolgte nur, um sicher zu gehen, dass alles Arsentrioxyd oxydiert war; doch traten niemals beim zweiten Zusammentreffen von arseniger Säure und Salpetersäure noch nitrose Gase ab. — Die erhaltene Arsensäure wurde alsdann in Kalilauge gelöst, und diese Lösung direkt zu den Versuchen verwendet.

1. Versuchsreihe.

Dieselbe sollte eine Kontrolle der von NEHER gemachten Beobachtungen bilden, d. h. die Fällung erfolgte **in der Kälte** unter den von ihm verlangten Bedingungen.

A. Eine abgewogene Menge As_2O_3 wurde mit Salpetersäure oxydiert, in Kalilauge gelöst, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und die Lösung mit Eis gut gekühlt. Hierauf wurden 400 ccm eiskalter konzentrierter Salzsäure unter fortwährender Kühlung zu der Arsensäurelösung vorsichtig hinzugefügt und in die eiskalte Flüssigkeit **anderthalb Stunden** lang ein rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, alsdann eine halbe Stunde lang der Niederschlag absitzen lassen, filtriert, das erhaltene trübe Filtrat sogleich wieder filtriert und abermals eine trübe Flüssigkeit erhalten, welche ohne jegliche Pentasulfid-Abscheidung 2 Stunden stehen blieb. Diese Art der Fällung kann also für analytische Zwecke kaum in Betracht kommen.

B. Die Mischung der 150 ccm Arsensäurelösung mit 340 ccm konzentrierter Salzsäure erfolgte unter guter Eiskühlung, ebenso die Fällung mit Schwefelwasserstoff, die hier **zwei Stunden** dauerte. Es zeigte sich, im Widerspruch zu den Beobachtungen NEHER's erst nach einer Minute eine grünliche Färbung, welche nach fünf Minuten in Gelb überging; erst 10 Minuten nach begonnener Einwirkung des Gases schied sich allmählich griesiges Arsenpentasulfid ab. — Nach beendeter Fällung liess ich den Niederschlag eine halbe Stunde lang absitzen, filtrierte und wusch zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, das 70% konzentrierte Salzsäure enthielt, reinem Wasser und schliesslich zwölfmal mit heissem Alkohol, trocknete bei 110° C und wog:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
104.	0,3226 gr	0,4965 gr	0,5055 gr	— 9,0 mgr
105.	0,3711 gr	0,5733 gr	0,5816 gr	— 8,3 mgr

Das trübe Filtrat wurde nach 2 Tagen abfiltriert, der Niederschlag, wie die Hauptmenge des Pentasulfides gewaschen und bei 110° C getrocknet:

Nr.	As_2S_5 gefunden:	Maximal-Differenz:
104.	9,2 mgr	+ 0,2 mgr
105.	7,8 mgr	— 0 5 mgr

Erst jetzt erhielt ich ein klares Filtrat, das beim Verdünnen mit Wasser sich durch abgeschiedenes Antimonsulfid trübte.

Auch diese Art der Fällung ist für eine quantitative Bestimmung ungeeignet, da sie lange Zeit erfordert und höchst unbequem ist.

C. Es wurde die Arsensäurelösung, welche im ganzen 580 ccm betrug und 440 ccm konzentrierte Salzsäure enthielt, unter Eiskühlung zwei Stunden lang mit Schwefelwasserstoff gefällt und noch **2 Stunden im verschlossenen Erlenmeyer-Kolben stehen lassen.** Der Niederschlag wurde abfiltriert und, wie bei Versuch 104 und 105, mit Schwefelwasserstoff-Salzsäure, reinem Wasser und heissem Alkohol ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
106.	0,3112 gr	0,4840 gr	0,4877 gr	— 3,7 mgr
107.	0,2762 gr	0,4303 gr	0,4328 gr	— 2,5 mgr

Das trübe Filtrat wurde auf die Hälfte eingedampft und zur Gewinnung des letzten Arsens bei 70° C noch eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff in raschem Strom eingeleitet, über Nacht stehen lassen, filtriert und wie die Hauptmenge des Niederschlages gewaschen.

Nr.	As_2S_5 gefunden:	Maximal-Differenz:
106.	3,4 mgr	— 0,3 mgr
107.	2,3 mgr	— 0,2 mgr

Das jetzt erhaltene klare Filtrat zeigte beim Verdünnen Abscheidung von Schwefelantimon.

Um nun zu erfahren, ob die günstigen Resultate, welche NEHER erhalten, vielleicht der **grossen Konzentration** seiner **Arsensäurelösungen** zuzuschreiben sind, stellte ich mir

D. solche genau nach der gegebenen Mitteilung her. Ich oxydierte also 0,1123 gr antimonhaltiger arseniger Säure, welche 0,1755 gr As_2S_5 entsprachen, in der angegebenen Weise mit Salpetersäure, löste in Kalilauge und neutralisierte mit Salzsäure unter Eiskühlung. Zu den 25 ccm Lösung wurden (genau

nach NEHER) 50 ccm eiskalter konzentrierter Salzsäure zugefügt, anderthalb Stunden unter weiterer Kühlung Schwefelwasserstoff in raschem Strom eingeleitet, 2 Stunden im verschlossenen ERLENMEYER-Kölbchen stehen lassen, wobei der Niederschlag in die Höhe stieg und sich an der Oberfläche sammelte, sodann filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, das $^2/_3$ seines Volumens konzentrierte Salzsäure enthielt, reinem Wasser und heissem Alkohol gewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen. Bemerkenswert ist, dass sich am Boden des Kölbchens dicke Krusten von Arsenpentasulfid gebildet hatten, welche sich nur durch Lösen in Ammoniak und Wiederfällen mit konzentrierter Salzsäure gewinnen liessen.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
108.	0,1120 gr	0,1417 gr	0,1755 gr	— 0,0338 gr

Das trübe Filtrat wurde auf 70° C erhitzt, eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet, über Nacht stehen lassen, filtriert und, wie oben, gewaschen.

Nr.	As_2S_5 gefunden:	Maximal-Differenz:
108	0,0143 gr	— 19,5 mgr

Bei einem anderen Versuche wurden zu 40 ccm Arsensäurelösung mit 0,2247 gr antimonhaltiger oder 0,2240 gr antimonfreier arseniger Säure (entsprechend 0,3510 gr As_2S_5) 100 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und, wie oben, 2 Stunden lang gefällt.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
109.	0,2240 gr	0,3323 gr	0,3510 gr	— 18,7 mgr

Im Filtrat wurde der Rest des Arsens gewonnen:

Nr.	As_2S_5 gefunden:	Maximal-Differenz:
109.	0,0140 gr	— 4,7 mgr

In beiden Versuchen ergab das zuletzt erhaltene Filtrat beim Verdünnen mit Wasser eine Abscheidung von Antimonsulfid.

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon:
109.	0,2247 gr	0,8 mgr

Wir ersehen aus den beiden letzten Versuchen, dass die von THIELE beobachtete Reduktion der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff bei Fällung aus kalter, stark salzsaurer Lösung auch stattfindet, wenn es sich um arsensaure Salze **in grosser Konzentration** handelt.

Überblicken wir diese Versuchsreihe, so kommen wir zu dem Schlusse, dass die Bemerkung von BRAUNER und TOMIČEK nur zu berechtigt ist, dass die Fällung der Arsensäure als Pentasulfid aus kalter Lösung sehr viel Zeit in Anspruch nimmt und überdies unvollständig ist. Diese Methode kommt also bei analytischen Arbeiten **kaum** in Betracht.

2. Versuchsreihe.

Bei den folgenden Versuchen wurde, analog BUNSEN, die Fällung aus **heisser Lösung** vorgenommen und dabei der Einfluss verschiedener Waschflüssigkeiten auf das gebildete Pentasulfid studiert.

Es wurde die durch Oxydation arseniger Säure mit HNO_3 erhaltene Arsensäure in Kalilauge gelöst, mit Wasser auf 440 ccm verdünnt und, diesmal ohne zu kühlen, 220 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben, auf 70° C erwärmt, eine Stunde lang bei dieser Temperatur und eine Viertelstunde noch während des Erkaltens ein rascher, ununterbrochener Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag setzte sich rasch zu Boden, wurde abfiltriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, das 30% konzentrierte Salzsäure enthielt, reinem Wasser und

A. zweimal mit Alkohol gewaschen, abgesaugt, bei 110° C getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
110.	0,2481 gr	0,3911 gr	0,3888 gr	+ 2,3 mgr
111.	0,2601 gr	0,4112 gr	0,4076 gr	+ 3,6 mgr

Im Filtrate wurde das Antimon durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt:

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon
110.	0,2488 gr	1,3 mgr

Das zu hohe Resultat rührt von einem Schwefelgehalt des Pentasulfides her, da, wie frühere Versuche schon ergeben haben, Wasser nicht im stande ist, den durch die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff gebildeten Schwefel zu entfernen.

B. je fünfmal mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol ausgewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
112.	0,1875 gr	0,2933 gr	0 2938 gr	— 0,5 mgr
113.	0,1955 gr	0,3057 gr	0,3064 gr	— 0,7 mgr
114.	0,1962 gr	0,3069 gr	0 3075 gr	— 0,6 mgr
115.	0,2155 gr	0,3371 gr	0,3379 gr	— 0,6 mgr
116.	0.2387 gr	0 3735 gr	0,3741 gr	— 0,6 mgr
117.	0 2566 gr	0,4017 gr	0,4021 gr	— 0,4 mgr

Im Filtrat wurde das Antimon abgeschieden und bestimmt:

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon:
115.	0,2161 gr	0 7 mgr
116.	0,2394 gr	0,8 mgr

Um sicher zu sein, dass aller Schwefel, der infolge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff entstanden ist, aus dem Niederschlag entfernt sei, wurde letzterer nach dem Trocknen bei 110° (und erster Wägung) wieder je viermal mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff nachgewaschen, abgesaugt, bei 110° C anderthalb Stunden getrocknet und gewogen; es liess sich eine geringe, aber doch deutliche Gewichtsabnahme feststellen:

Nr.	As_2S_5 gefunden vorher:	jetzt:	Abnahme:
113.	0,3057 gr	0,3041 gr	— 1,6 mgr
115.	0,3371 gr	0,3354 gr	— 1,7 mgr

Der Niederschlag wurde abermals mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff extrahiert und dann bei 100° C getrocknet:

Nr.	As_2S_5 gefunden vorher:	jetzt:	Abnahme:
113.	0,3041 gr	0,3035 gr	0,6 mgr
115.	0,3354 gr	0,3348 gr	0,6 mgr

Demnach zerfällt das Arsenpentasulfid beim Trocknen (bei 110° C) in messbarer Menge in Trisulfid und Schwefel, welch letzterer sich in Schwefelkohlenstoff löst und dadurch entfernt werden kann. — So erklärt es sich auch, warum beim Auswaschen des bei 110° C vier Stunden getrockneten, bei den Versuchen 110 und 111 erhaltenen Pentasulfides ein zu niedriges Resultat erhalten wurde; Schwefelkohlenstoff hatte nicht nur den durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstandenen, dem Sulfid noch beigemengten Schwefel, sondern auch den bei der Zersetzung gebildeten gelöst.

Nr.	As_2S_5 gefunden: vorher:	jetzt:	Abnahme:	Maximal-Differenz:
110.	0,3911 gr	0,3860 gr	5,1 mgr	— 2,8 mgr
111.	0,4112 gr	0,4090 gr	2,2 mgr	— 1,4 mgr

Das vorher 3 Stunden lang getrocknete Pentasulfid wurde sodann zehnmal mit heissem Alkohol abgesaugt und diese Operation nach abermaligem (dreistündigem) Trocknen wiederholt.

Nr.	As_2S_5 I.	As_2S_5 II.	Abnahme:	As_2S_5 III.	Abnahme:
110.	0,3860 gr	0,3825 gr	3,5 mgr	0,3796 gr	2,9 mgr
111.	0,4090 gr	0,4070 gr	2,0 mgr	0,4037 gr	3 3 mgr

Wie daraus ersichtlich, ist die Intensität der Zersetzung von der Dauer des Trocknens abhängig.

C. zwölfmal mit heissem Alkohol abgesaugt, bei 110° C getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	berechnet:	Differenz:
118.	0,2265 gr	0,3547 gr	0,3550 gr	— 0,3 mgr
119.	0,3157 gr	0 4942 gr	0,4947 gr	— 0,5 mgr
120.	0,3426 gr	0,5363 gr	0.5369 gr	— 0 6 mgr

Im Filtrate wurde das Antimon bestimmt:

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon:
119.	0,3167 gr	1,3 mgr
120.	0,3437 gr	1,2 mgr

Im Gegensatz zu der ersten Versuchsreihe ergab also die Fällung des Arsenpentasulfides aus **heisser** Lösung **exakte Resultate,** wenn genau nach BUNSEN verfahren wurde; zudem war sie in verhältnismässig **kurzer Zeit,** in **einer Stunde,** beendet.

Eine

3. Versuchsreihe

sollte über den Einfluss **verschiedener Salzsäuremengen** Aufschluss geben.

A. Die Arsenlösung wurde mit 200 ccm Normal-Salzsäure auf 400 ccm gebracht und bei 70° C eine Stunde lang mit einem raschen Strom von Schwefelwasserstoff gesättigt; die Lösung blieb 2 Minuten lang klar, dann erfolgte eine Trübung und allmählich schied sich an der Oberfläche dunkelgelbes Trisulfid ab, während das gleichzeitig gebildete Pentasulfid, wie sonst, in der Flüssigkeit sich zu Boden setzte. Nachdem noch eine Viertelstunde während des Erkaltens Schwefelwasserstoff eingeleitet worden, wurde der Niederschlag filtriert, mit Normalsalzsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden, reinem Wasser und zwölfmal mit heissem Alkohol gewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen; hier war das Antimon mit ausgefallen, also keine Korrektur erforderlich:

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
121.	0,2175 gr	0,2803 gr	0,3408 gr	— 60,5 mgr

Das schwach getrübte Filtrat wurde auf die Hälfte eingedampft, mit konzentrierter Salzsäure auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und eine Stunde noch bei 70° C und 15 Minuten während des Erkaltens Schwefelwasserstoff in raschem

Strome eingeleitet; die Behandlung des Niederschlages war die gleiche wie vorher.

Nr.	As_2S_5 noch gefunden:	Maximaldifferenz:
121.	48,2 mgr	— 12,3 mgr

In dem jetzt erhaltenen klaren Filtrat liess sich kein Antimon mehr nachweisen.

B. Es wurde die Arsensäurelösung genau wie bei A hergestellt, die Fällung mit Schwefelwasserstoff dauerte jedoch zwei Stunden.

Nr.	As_2O_3 (antimonhaltig) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
122.	0,2482 gr	0,3750 gr	0,3882 gr	— 13,2 mgr

In dem erhaltenen klaren Filtrat liess sich durch Schwefelwasserstoff kein Arsen und beim Verdünnen kein Antimon mehr abscheiden.

Aus diesen beiden Versuchen ist ersichtlich, dass die Fällung der Arsensäure als reines Pentasulfid von der Anwesenheit einer grossen Salzsäuremenge abhängt; andernfalls wirkt der Schwefelwasserstoff reduzierend auf die Arsensäure ein.

C. Ob die Gegenwart von sehr viel konzentrierter Salzsäure von Einfluss auf das Resultat ist, sollte dieser Versuch ermitteln. Es wurde die Arsensäurelösung auf 200 ccm verdünnt, 400 ccm konzentrierte Salzsäure (also $^2/_3$ des Gesamtvolumens) hinzugefügt, auf 60—70° C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur und 15 Minuten während des Erkaltens ein rascher, ununterbrochener Schwefelwasserstrom eingeleitet, ohne dass jedoch die von NEHER mitgeteilten Beobachtungen über eine Verflüchtigung von Arsentrichlorid, das in eine „gelbe Wolke" von Trisulfid übergeführt werden soll, bestätigt werden konnte. Nach dem Absitzen wurde der Niederschlag filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, das 70% konzentrierte Salzsäure enthielt, reinem Wasser und zwölfmal mit heissem Alkohol gewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen; im Filtrate konnte das Antimon nachgewiesen werden.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
123.	0,1964 gr	0,3069 gr	0,3078 gr	— 0,9 mgr
124.	0,2862 gr	0,4483 gr	0,4485 gr	— 0,2 mgr

Nach oben hin hat also, wie aus diesem Versuche ersichtlich ist, die zur Fällung reinen Pentasulfides erforderliche Salzsäuremenge scheinbar keine Grenze.

D. Um die Richtigkeit dieser Beobachtung zu prüfen, wurde mit noch gröseren Salzsäuremengen gearbeitet. Die Arsensäure, erhalten durch Oxydation des As_2O_3, wurde in 110 ccm Kalilauge (1 : 10) gelöst, mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und 300 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, eine Stunde bei 70° C und 15 Minuten während des Erkaltens ein rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet und absitzen lassen. Die Flüssigkeit blieb unter der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine halbe Minute lang klar, plötzlich trübte sie sich weiss, und rasch überzogen sich die Innenwände des Becherglases, sowie die der Flüssigkeit zugekehrte Seite des Uhrglases, mit dem das Fällungsgefäss bedeckt war, mit einer dünnen gelben Kruste, die nach NEHER nichts anderes als Trisulfid sein konnte; der Beschlag wurde in Ammoniak gelöst und sogleich mit konzentrierter Salzsäure und Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, das 70 % konzentrierte Salzsäure enthielt, reinem Wasser und heissem Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
125.	0,1843 gr	0,2879 gr	0,2888 gr	— 0,9 mgr
126.	0,3008 gr	0,4707 gr	0,4714 gr	— 0,7 mgr

Bei Versuch 158 wurden dieselben Erscheinungen wahrgenommen; auch dort ergab sich wie bei 125 und 126 ein günstiges Resultat. Wäre nun der Beschlag von Schwefelarsen wirklich Trisulfid, so müsste sich dies, durch grössere Fehlbeträge, bemerklich machen; da dies jedoch nicht der Fall ist, sind wir zu der Annahme genötigt, dass das **Arsenpentasulfid** sich mit Chlorwasserstoffdämpfen verflüchtigt, womit allerdings in

Betracht zu ziehen ist, dass die Existenz eines Arsenpentachlorides zum mindesten zweifelhaft ist.

Für die Fällung des Pentasulfides ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, zur Vermeidung eventueller Verluste mit Lösungen, welche **höchstens** 70% konzentrierte Salzsäure enthalten, zu arbeiten; doch soll der Säuregehalt andererseits nicht unter 30% betragen.

4. Versuchsreihe.

Bei den bisherigen Fällungen gelangte stets ein rascher Schwefelwasserstoffstrom zur Anwendung; um nun zu erfahren, welches die Wirkung eines **langsamen Gasstromes** ist, wurde in die Lösung der Arsensäure, welche 30% konzentrierte Salzsäure enthielt (analog der 2. Versuchsreihe, 110—120) der Schwefelwasserstoff (mit 6 Gasblasen pro 5 Sekunden) in trägem Strome eingeleitet und zwar eine Stunde lang bei 70° C und eine Viertelstunde während des Erkaltens; es machte sich auch hier die Abscheidung dunkelgelb gefärbten Trisulfides an der Oberfläche bemerkbar. Der Niederschlag wurde nach dem Absitzen filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, das 1/3 konzentrierte Clorwasserstoffsäure enthielt, reinem Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
127.	0,1372 gr	0,2122 gr	0,2150 gr	— 2 8 mgr
128.	0,2043 gr	0,3137 gr	0,3202 gr	— 6,5 mgr
129.	0,2340 gr	0,3567 gr	0,3667 gr	— 10,0 mgr
130.	0,4074 gr	0,6332 gr	0,6386 gr	— 5,4 mgr

Der Niederschlag wurde hierauf einmal mit Alkohol, viermal mit Schwefelkohlenstoff und viermal mit Alkohol nachgewaschen und abermals bei 110° C gewogen; es ergab sich eine kleine Abnahme, herrührend von der bereits bei den Versuchen 110, 111, 113 und 115 konstatierten Zersetzung des Pentasulfides.

Nr.	As_2S_5 gefunden: vorher:	jetzt:	Abnahme:
128.	0,3137 gr	0,3125 gr	1,2 mgr
129.	0,3567 gr	0,3553 gr	1,4 mgr

Im Filtrate wurde das Antimon bestimmt:

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon:
128.	0,2049 gr	0,9 mgr
129.	0,4086 gr	1,6 mgr

Demnach wird bei der Fällung der Arsensäure durch einen langsamen Gasstrom in der Wärme (60—70° C) dieselbe teilweise reduziert, was nach meinen Versuchen einen Fehlbetrag bis zu 3%, berechnet auf As_2S_5, ausmachen kann.

Die aus den einzelnen Versuchsreihen gewonnenen Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Arsensäure- oder Arseniatlösung wird nach genügend langer Zeit **alles Arsen** als **Pentasulfid** gefällt, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

a) die Lösung muss **stark salzsauer** sein;
b) das Gas muss in **raschem,** ununterbrochenem **Strom** eingeleitet werden, und
c) die Fällung hat **in der Wärme,** am besten zwischen 60 und 70° C zu erfolgen (Versuche 110—120).

2. Dagegen findet bei langsamer Einwirkung des Gases teilweise Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure statt, der Niederschlag enthält beträchtliche Mengen Trisulfid, weshalb die Resultate zu niedrig ausfallen (Versuche 127—130).

3. Die zu fällende Lösung muss mindestens 25% ihres Gesamtvolumens konzentrierte Salzsäure enthalten, da sonst gleichfalls, auch bei raschem Gasstrom, Reduktion eintritt. Dagegen hat eine grössere Menge Säure auf das Resultat keinen Einfluss (Versuche 121—122, sowie 123—126).

4. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in raschem Strome auf (0° C) kalte Arseniatlösungen, welche viel konzentrierte Salzsäure enthalten, bildet sich zwar bei genügender Verdünnung quantitativ Arsenpentasulfid; seine Abscheidung ist jedoch erst nach langer Zeit vollständig; auch hat der dabei erzielte Niederschlag viel feinere Beschaffenheit und geht leichter durch das Filter als der aus warmer Lösung gefällte. Konzentrierte Salzsäure beschleunigt zwar etwas die vollständige Abscheidung (Versuche 104—107), doch wird

5. eine konzentrierte Arseniatlösung bei Gegenwart von $^2/_3$ des Gesamtvolumens Salzsäure teilweise reduziert (Versuche 108 und 109).

6. Bei Einhaltung der unter 1, a—c angegebenen Bedingungen ist die Fällung in **einer Stunde** beendet.

7. Den Niederschlag nur mit reinem Wasser auszuwaschen, genügt nicht; er enthält geringe Mengen Schwefel, welche durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt werden müssen (Versuche 110—111), und zwar leistet dabei

8. heisser Alkohol dieselben Dienste wie Schwefelkohlenstoff (Versuche 112—117, 118 und 120; vergl. dazu Seite 13, Fussnote).

9. Der erhaltene Niederschlag ist **Arsenpentasulfid**; dasselbe zerfällt beim Trocknen bei 110° C deutlich nachweisbar in Trisulfid und Schwefel, welch letzterer durch Waschen mit heissem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann; die Zersetzung ist von der Dauer des Trocknens abhängig (Versuche 110, 111, 113, 115, 128, 129).

10. Geringe Beimengungen von Antimon können sehr leicht von Arsen getrennt werden, indem man das Filtrat mit Wasser verdünnt, nochmals kurze Zeit Schwefelwasserstoff einleitet und dann filtriert. Die Antimonsäure wird demnach aus Lösungen mit 30% konzentrierter Salzsäure nicht gefällt, sondern teilweise reduziert und fällt bei entsprechender Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser aus (vergl. Versuche 109, 110, 115, 116, 119, 120, 128 und 130).

Meine Versuche haben also die Beobachtungen von R. BUNSEN und BRAUNER-TOMIČEK bestätigt, dass nämlich nur bei raschem Strom von Schwefelwasserstoff aus einer **stark** salzsauren Arseniatlösung **in der Wärme** (60—70° C) **rasch** und **quantitativ** das Arsen als Pentasulfid gefällt wird. Die Fällung in der Kälte erfordert bedeutend längere Zeit, als NEHER angibt; die von ihm mitgeteilten Beobachtungen bei der Fällung aus heisser Flüssigkeit („Auftreten einer gelben Wolke von Arsentrisulfid") sind nur bei konzentrierter Lösung und Anwesenheit von mindestens 80% konzentrierter Salzsäure

richtig. Die Behauptung von E. W. PARNELL (CHEM. NEWS **21**, 133, JAHR.-BER. D. CHEM. **1870**, 1007), dass dem gefällten As_2S_5 durch Schwefelkohlenstoff kein Schwefel mehr entzogen werden kann, dasselbe also eine chemische Verbindung darstellt, gilt nur solange, als dasselbe nicht längere Zeit bei höherer Temperatur (110° C) getrocknet wurde. Die von THIELE gefundene Tatsache, dass Arsensäure in konzentrierter Salzsäure durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom in der Kälte reduziert wird, gilt auch für konzentrierte Arseniatlösungen mit viel konzentrierter Salzsäure. Die Angaben von PILOTY und STOCK, die Arsensäure aus **schwach** saurer Lösung in der Wärme zu fällen, ist nicht richtig; man vergleiche dazu das unter 3 (Seite 67) Gesagte. Was die vor BUNSEN erschienenen diesbezüglichen Arbeiten anlangt, so kann ich mich nur der „Kritik älterer Angaben" von BRAUNER-TOMIČEK (wörtlich wiedergegeben: Seite 52) anschliessen.

Für die **Fällung und Bestimmung der Arsensäure als Pentasulfid** ergibt sich nach dem Gesagten folgende Anleitung:

Die Arsensäurelösung, welche keine reduzierenden Substanzen enthalten darf, wird mit konzentrierter Salzsäure (1/3 des Gesamtvolumens) versetzt, auf 70° C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur und 15 Minuten während des Erkaltens ein lebhafter, ununterbrochener Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet (ca. 300 Gasblasen pro Minute). Der Niederschlag setzt sich rasch zu Boden und wird durch ein Siebröhrchen unter Anwendung der Saugpumpe filtriert. Die am Becherglase und Einleitungsrohr befindlichen Teilchen*) werden mittels Federfahne entfernt oder noch besser durch Lösen in Ammoniak und wiederholte Fällung mit konzentrierter Salzsäure nach Zugabe einiger Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gewonnen. Das Sulfid wird sodann gut mit Schwefelwasserstoffwasser, das 30% konzentrierte Salzsäure enthält, reinem Wasser und zweimal mit kaltem**)

*) Das lästige Anhaften des Niederschlages an den Wänden des Becherglases lässt sich übrigens vollständig vermeiden, wenn man bei Beginn und während der Fällung von Zeit zu Zeit vorsichtig umschüttelt.

**) Man lässt denselben zweckmässig Tropfen für Tropfen an den Wänden des Siebröhrchens ablaufen, um den Niederschlag hinunterzuspülen.

und zehn- bis zwölfmal mit heissem Alkohol gewaschen, abgesaugt, bei 110° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Etwa dem Arsen beigemengtes Antimon befindet sich dann im Filtrate und lässt sich daraus gewinnen, indem man verdünnt, kurze Zeit Schwefelwasserstoff einleitet und hierauf filtriert. Die weitere Behandlung des Schwefelantimons hat dann nach der auf Seite 32 mitgeteilten Anleitung zu erfolgen.

In der Regel wird es wohl dem Analytiker nicht möglich sein, das Arsen direkt quantitativ als Tri- oder Pentasulfid zu bestimmen. Die meist durch oxydierende Aufschliessung der zu analysierenden Substanz erhaltene Arsensäure wird bei der Fällung durch Schwefelwasserstoff immer teilweise reduziert, da aus Rücksicht auf andere Bestandteile die Lösung nicht zu sauer oder nicht so heiss sein darf oder aber kein so grosser Überschuss des Schwefelwasserstoffs angewendet zu werden braucht, wie es zur Abscheidung reinen Pentasulfides erforderlich ist. Es ergibt sich damit die Notwendigkeit einer

OXYDATION DER ARSENIGEN SÄURE ZU ARSENSÄURE.

Die Arbeit BUNSEN's (LIEB. ANN. D. CHEM. U. PHARM. **192,** 305; 1878) sieht bereits diesen Fall vor. BUNSEN löst das bei seinen Versuchen erhaltene Trisulfid in Kalilauge, leitet unter Anwärmen Chlor bis zur Zersetzung des Alkalis ein, gibt sodann konzentrierte Salzsäure hinzu und vertreibt das Chlor durch Eindampfen der Flüssigkeit auf die Hälfte und nach abermaligem Zusatz von konzentrierter Salzsäure auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens. Hierauf wurde die Fällung der Arsensäure als Pentasulfid vorgenommen. Nach FRESENIUS (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **1,** 449; 1862) verflüchtigen sich aber beim Kochen salzsaurer Arseniatlösungen kleine, aber wägbare Mengen von Arsen; OTTO HEHNER (CHEMIKER-ZEITUNG **1902,** Repertorium, 261) führt die Ursache der dabei eingetretenen Reduktion auf vorhandene organische Substanz zurück. Auch MAYERHOFER (LIEB. ANN. D. CHEM. U.

PHARM. **158,** 329; 1871) berichtet von einer Reduktion der Arsensäure durch konzentrierte Salzsäure und dadurch verursachte Verluste von Arsenchlorür. Dagegen verhindert nach H. ROSE (POGG. ANN. D. PHYS. U. CHEM. **105,** 572) die Bildung von Arsensäure, dass beim Erhitzen arseniger Säure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (ebenso auch mit Salpetersalzsäure oder nach dem Einleiten von Chlor in die salzsaure Lösung) Arsen als Chlorür entweicht. —

Bevor ich an die Kontrolle des BUNSEN'schen Versuches gehen konnte, musste ich zuerst Erfahrungen sammeln über das Verhalten salzsaurer Arseniatlösungen beim Erwärmen und Abdampfen. Zu diesem Zwecke stellte ich folgende

orientierende Versuche

an.

A. Eine Arsensäurelösung von 400 ccm, davon 130 ccm (somit $^1/_3$ des Gesamtvolumens) konzentrierte Salzsäure, wurde auf 200 ccm, also auf die Hälfte **einmal** abgedampft, mit Wasser und konzentrierter Salzsäure auf das ursprüngliche Volumen ergänzt, auf 70° C erwärmt und die Arsensäure als Pentasulfid gefällt (genau nach Seite 69):

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
131.	0,2775 gr	0,4346 gr	0,4349 gr	— 0,3 mgr

Im Filtrate wurde das Antimon bestimmt:

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon
131.	0,2783 gr	1,1 mgr

Aus dem Resultate ist ersichtlich, dass kein Arsenverlust stattgefunden hatte.

B. Dieselbe Arsensäurelösung wurde ebenfalls auf die Hälfte abgedampft, 100 ccm Wasser und 50 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und **abermals auf die Hälfte** (also 170 ccm) eingedampft. Hierauf wurden 120 ccm Wasser und 80 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben, auf 70° C erwärmt und das Arsenpentasulfid gefällt.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
132.	0,3045 gr	0,4772 gr	0,4772 gr	— 0,0 mgr

Auch hier hatte sich kein Antimon verflüchtigt.

C. Die Arsensäurelösung, welche 400 ccm, davon 130 ccm konzentrierte Salzsäure, betrug, wurde auf dem Wasserbade **zur Trockene eingedampft,** der Rückstand mit 200 ccm Wasser und 100 ccm konzentrierter Salzsäure aufgenommen und bei 70° C gefällt:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
133.	0,2268 gr	0,3552 gr	0,3554 gr	— 0,2 mgr
134.	0,2944 gr	0,4612 gr	0,4614 gr	— 0,2 mgr

Aus den Versuchen 131—134 ist also ersichtlich, dass beim Abdampfen und Einengen salzsaurer Arsensäurelösungen keine Verluste von Arsen zu befürchten sind.*)

Bei den

eigentlichen Versuchen

wurde die Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung vorgenommen. Bei dem ersten Doppelversuch

A. wurde As_2O_3 in überschüssiger Kalilauge gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur (16° C) bis zur Sättigung Chlor eingeleitet (ca. 10—15 Minuten), zweimal mit konzentrierter Salzsäure auf die Hälfte eingedampft und dadurch das Chor vertrieben. Nach dem Auffüllen mit konzentrierter Salzsäure auf 400 ccm wurde bei 70° C gefällt.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
135.	0,2322 gr	0,3632 gr	0,3639 gr	— 0,7 mgr
136.	0,2377 gr	0,3717 gr	0,3725 gr	— 0,8 mgr

*) Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Untersuchungen von KARL HOLTHOF (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **23,** 378; 1884), wonach auch nicht eine Spur Arsensäure beim Eindampfen mit reiner Salzsäure auf dem Wasserbade in Arsenchlorür verwandelt wird.

Das Filtrat ergab beim Verdünnen mit Wasser die Antimonreaktion.

B. Es wurde eine abgewogene Menge As_2O_3 in Kalilauge gelöst, auf 200 ccm mit Wasser verdünnt, 100 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, und eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet; das erhaltene Trisulfid auf ein gewöhnliches Papierfilter filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, das 30% konzentrierte Salzsäure enthielt, und reinem Wasser ausgewaschen, auf dem Filter in verdünnter (reiner) Kalilauge gelöst und in diese mit Wasser verdünnte Lösung ein rascher Strom von Chlorgas eingeleitet. Die Flüssigkeit blieb zuerst vollständig klar, nach 3 Minuten trübte sie sich jedoch unter Abscheidung fein verteilten Schwefels. Nach der Sättigung mit Chlor, d. h. nach etwa 10 Minuten wurde konzentrierte Salzsäure hinzugefügt bis zu stark saurer Reaktion, wobei sich die Lösung stark erwärmte und die Trübung vollständig verschwand; nur bei Versuch 137 wurde eine Spur Schwefel nicht oxydiert und durch Filtration entfernt. Wie beim Versuch 135 und 136, wurde zweimal mit konzentrierter Salzsäure auf die Hälfte eingedampft und schliesslich, nach Herstellung eines Volumens von 400 ccm, bei 70° C das Arsen gefällt.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
137.	0,2356 gr	0,3682 gr	0,3692 gr	— 1,0 mgr
138.	0,2882 gr	0,4511 gr	0,4516 gr	— 0,5 mgr
139.	0,2887 gr	0,4510 gr	0,4524 gr	— 0,5 mgr
140.	0,3099 gr	0,4855 gr	0,4857 gr	— 0,2 mgr

Im Filtrate wurde das Antimon abgeschieden:

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon:
137.	0,2363 gr	0,8 mgr

Während also Antimonsäure in Lösung gehalten wird, wenn die Lösung $^1/_3$ konzentrierte Salzsäure enthält, wird das Antimontrisulfid bei demselben Säuregehalt der Flüssigkeit gleichzeitig mit dem Arsentrisulfid niedergeschlagen.

Mit diesen Versuchen waren die Beobachtungen BUNSEN's bestätigt; es lässt sich also mit Chlor sehr leicht Arsentrisulfid

oxydieren; die Entfernung des überschüssigen Chlors und des Chlorats kann ohne Verluste durch Abdampfen mit Salzsäure bewerkstelligt werden; denn **Arsensäurelösungen, welche selbst 30 bis 40% konzentrierte Chlorwasserstoffsäure enthalten, können** [in Übereinstimmung mit H. ROSE (l. c)] **unbedenklich erhitzt und abgedampft werden.** Die widersprechenden Angaben von FRESENIUS und MAYERHOFER kann ich also nicht bestätigen.

Die Oxydation mit Chlor ist etwas umständlich, wenn auch die Genauigkeit der auf diesem Wege erzielten Resultate nichts zu wünschen lässt. Es entsteht nun die Frage, ob sich nicht auch das **Brom**, das leichter zu handhaben ist, zur Überführung der arsenigen Säure in Arsensäure eignet. DE KONINCK (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **19**, 468; 1880) wendete es mit gutem Erfolge an. Auch REICHARDT (ARCH. D. PHARM. [3], **17**, 1) oxydiert mit wässerigem Brom; doch verdunstet nach seinen Untersuchungen aus der salzsauren Lösung beim Abdampfen Arsenbromür. O. PILOTY und A. STOCK (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. **30**², 1649—1655; 1897) lösen das bei der Trennung von Arsen und Antimon im Destillat erhaltene Arsentrisulfid in Kalilauge, oxydieren mit Brom und rauchen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure ab, ohne Verluste zu erhalten.

Es mussten zuerst

Vorversuche

zur Kontrolle der Beobachtung REICHARDT's gemacht werden. Zu diesem Zwecke wurde abgewogenes Arsentrioxyd in Kalilauge gelöst, Bromwasser bis zur bleibenden Rotfärbung zugegeben und etwas erwärmt. Die Lösung wurde sodann in eine Retorte mit gebogenem Hals gespült und 80 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugegeben (Gesamtvolumen 140 ccm); hierauf wurden

A. 120 ccm abdestilliert, der Rückstand in der Retorte auf 70° C erwärmt und das Arsen als Pentasulfid gefällt.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
141.	0,0742 gr	0,1108 gr	0,1163 gr	— 5,5 mgr

Es schienen sich demnach grössere Mengen Arsen verflüchtigt zu haben; diese Annahme war jedoch nicht richtig. Denn als in das Destillat, welches zur Beseitigung des Broms mit überschüssigem Ammoniak versetzt, auf die Hälfte eingedampft und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert worden war, Schwefelwasserstoff bei 70° C eingeleitet wurde, fiel selbst innerhalb 2 Stunden kein Arsen aus.

B. Es wurden 120 ccm abdestilliert und nach dem Auffüllen mit konzentrierter Salzsäure die Destillation wiederholt. Im Rückstande wurde das Arsen bei 70° C gefällt:

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
142.	0,2273 gr	0,3509 gr	0,3562 gr	— 5,3 gr

Auch hier konnte im Destillate (bei der gleichen Behandlung wie bei Versuch 141) kein Arsen abgeschieden werden.

Die zu niedrigen Resultate müssen auf eine Reduktion der Arsensäure zurückgeführt werden; es entsteht jedenfalls beim Erhitzen bromhaltiger salzsaurer Arsensäurelösungen Bromwasserstoff, der sich mit der Arsensäure in Arsenbromür und Brom umsetzt; doch gelingt es nicht, das Arsenbromür, vielleicht infolge seines hohen Siedepunktes (S.-P. 220° C nach SERULLAS) zu verflüchtigen. —

Es musste daher auf anderem Wege der Bromüberschuss beseitigt werden, um die Reduktion der Arsensäure und damit unrichtige Resultate zu vermeiden. Dies geschah mit **Ammoniak**, welches auf Brom nach der bekannten Gleichung:

$$6\,Br + 8\,NH_3 = 6\,NH_4Br + N_2$$

einwirkt. Vor der Zugabe von Ammoniak zu der Arsensäurelösung wurde vorher durch Salzsäure das unterbromig- und bromsaure Salz zersetzt und daraus das Brom in Freiheit gesetzt.

C. Eine abgewogene Menge As_2O_3 wurde in überschüssiger Kalilauge gelöst, mit Bromwasser bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, etwas erwärmt, mit Salzsäure hierauf angesäuert und überschüssiges Ammoniak zugegeben; nachdem die Stickstoff-

Entwicklung nachgelassen hatte, die Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft und dabei stets Sorge getragen, dass das Ammoniak im Überschuss vorhanden war. Die so erhaltenen 220 ccm Arsensäurelösung wurden mit 110 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und daraus das Arsen bei 70° C gefällt.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
143.	0,2506 gr	0,3923 gr	0,3927 gr	— 0,4 mgr
144.	0,3098 gr	0,4848 gr	0,4855 gr	— 0,7 mgr

Im Filtrate wurde das Antimon bestimmt:

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon:
144.	0,3108 gr	1,1 mgr

Durch diesen Versuch ist der Beweis erbracht, dass die Beseitigung des Broms durch Ammoniak keinen ungünstigen Einfluss auf das Resultat hat.

Zu den

eigentlichen Versuchen

wurde das Arsen zuerst aus einer Arsentrioxydlösung, welche 30 % konzentrierte Salzsäure enthielt, innerhalb einer Stunde durch Schwefelwasserstoff als Trisulfid niedergeschlagen; letzteres auf ein gewöhnliches Filter filtriert und mit Schwefelwasserstoff-Salzsäure und reinem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Kalilauge gelöst und die so erhaltene Flüssigkeit, in welcher noch etwas Ätzkali aufgelöst worden, mit Brom bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, kurze Zeit erwärmt und so eine klare Lösung erzielt. Das **Brom** wurde

A. Durch **konzentrierte Salzsäure** (zugegeben im Überschuss) verdrängt; nach zweimaligem Abdampfen auf die Hälfte wurde mit Wasser und Salzsäure das ursprüngliche Volumen (400 ccm) wiederhergestellt. Aus der farblosen klaren Lösung fällte ich bei 70° C das Arsen.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
118.	0,2212 gr	0,3355 gr	0,3467 gr	— 11,2 mgr

Dieses Resultat hatte sich nach den Vorversuchen 141 und 142 erwarten lassen. Die Verluste sind darnach nicht auf Rechnung einer Verflüchtigung von Arsen zu stellen, sondern die Folge eingetretener Reduktion, so dass der Niederschlag nicht reines Arsenpentasulfid, sondern ein Gemisch von diesem und Trisulfid darstellt.

B. Dagegen erhielt ich sehr gute Resultate, wenn — analog den Vorversuchen 143 und 144 — das **Brom durch Ammoniak beseitigt** wird. — Es wurde die alkalische, bromhaltige Arsenlösung zur Zersetzung des unterbromig- und bromsauren Salzes mit Salzsäure schwach angesäuert und Ammoniak im Überschuss zugegeben, auf die Hälfte eingedampft, wobei stets für die Anwesenheit von freiem Ammoniak gesorgt wurde. Die schliesslich erhaltenen 200 ccm Lösung wurden mit 120 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und bei 70° C das Arsen gefällt.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
146.	0,0871 gr	0,1364 gr	0,1365 gr	— 0,1 mgr
147.	0,1811 gr	0,2840 gr	0,2838 gr	+ 0,2 mgr
148.	0,2334 gr	0,3652 gr	0 3658 gr	— 0,6 mgr
149.	0,2456 gr	0,3845 gr	0,3849 gr	— 0,4 mgr
150.	0,3622 gr	0 5668 gr	0,5676 gr	— 0,8 mgr

Im Filtrate wurde das Antimon abgeschieden:

Nr.	As_2O_3 (+ Sb_2O_3)	Schwefelantimon:
150.	0 3633 gr	1,3 mgr

Ich möchte hier betonen, dass man beim Abdampfen der ammoniakalischen Arsensäurelösung stets für einen Überschuss von Ammoniak Sorge zu tragen hat; tut man dies nicht, so färbt sich die Flüssigkeit beim Ansäuern mit Salzsäure immer etwas hell- bis weingelb infolge geringer Bromentwicklung. — Zu erwähnen ist auch, dass sich bei der Oxydation der alkalischen Trisulfidlösung mit elementarem Brom nie eine Trübung zeigte, während sich bei Anwendung von Bromwasser stets etwas Schwefel ausschied, der dann aber beim Erwärmen der Flüssigkeit alsbald oxydiert wurde.

Durch die letzten Versuche dürfte der Beweis erbracht sein, dass die Oxydation mit Brom ebenso vollständig und genau ist wie die mit Chlorgas erzielte; erstere hat zudem den Vorzug bedeutender Einfachheit und Raschheit. Das Brom jedoch mit Salzsäure abzurauchen, ist wegen der dabei auftretenden Reduktion der Arsensäure nicht ratsam; aus diesem Grunde ist auch das Verfahren PILOTY's bei der Verarbeitung seines Destillates nicht ganz einwandfrei.

Hat man also im Laufe einer Analyse Arsentrisulfid, bez. ein Gemenge von diesem und Pentasulfid zur Fällung und Bestimmung als As_2S_5 vorzubereiten, so ist nach meinen Untersuchungen folgendes **Verfahren** einzuschlagen:

Das Sulfid wird in einem Überschuss von verdünnter Kali- löst, mit **Brom** (am besten elementarem*) Brom) bei gewöhnlicher Temperatur bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt und schwach erwärmt, wodurch man eine klare Lösung erzielt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure gibt man überschüssiges Ammoniak zu und dampft die farblose Lösung ein, wobei man stets für das Vorhandensein eines geringen Überschusses von letzterem Sorge zu tragen hat. Hierauf kann man direkt ansäuern, mit der erforderlichen Menge Salzsäure versetzen und dann nach Seite 69 mitgeteilter Anleitung das Arsen als Pentasulfid fällen und bestimmen.

*) Dasselbe wird von der alkalischen Flüssigkeit sofort verschluckt und ist am besten Tropfen für Tropfen zuzugeben.

III. Teil.

Untersuchungen über die Trennungsmethoden von

Arsen und Antimon

nach

KOEHLER (NEHER), **FISCHER** (CLASSEN-LUDWIG) und **PILOTY-STOCK.**

DIE METHODE

von **O. KOEHLER** (NEHER).

Bereits H. ROSE (HANDBUCH DER ANALYTISCHEN CHEMIE, 6. Auflage, Seite 423) war bekannt, dass das Antimontri- und -pentasulfid sich in starker Salzsäure lösen; er hatte auch gefunden, dass aus einem Gemenge von Schwefelarsen und Schwefelantimon durch Salzsäure stets etwas Arsen mit dem Antimonsulfid gelöst wird. — Nach FIELD (CHEM. NEWS, **3,** 114; JAHR.-BER. D. CHEM. **1861,** 264) vermindert die Gegenwart von Arsentrisulfid die Wirkungsfähigkeit der Chlorwasserstoffsäure; eine solche von der Konzentration, dass sie Sb_2S_3 zersetzt, entzieht dem Gemenge von Antimon- und Arsentrisulfid ersteres nur höchst unvollkommen. — W. STROHMEYER (ARCH. D. PHARM. **139**; ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **9,** 264; 1870) beobachtete, dass beim Auflösen von 2 gr Brechweinstein in 115 gr reiner Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 und Sättigen mit Schwefelwasserstoff nur etwa als Verunreinigung vorhandenes Arsen als Trisulfid abgeschieden wird, wenn man die Flüssigkeit erhitzt. — Nach E. LESSER (INAUGUR.-DISS. Berlin 1886) mengt sich aber bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff dem Arsentrisulfid etwas Antimontrisulfid bei. — O. KOEHLER (ARCH. D. PHARM. **27,** 406—409; ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **29,** 192; 1890)

stellte dagegen fest, dass aus einer Lösung beider Elemente in starker Salzsäure nur das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, wenn beide in der dreiwertigen Form vorliegen und auf 1 Teil Antimonoxydlösung mindestens 2 Teile konzentrierte Salzsäure treffen. Das gefällte Trisulfid oxydierte er im Becherglase mit Bromwasser und bestimmte darin das Arsen als $Mg_2P_2O_7$. Zur Trennung ist erforderlich, dass die zu fällende Lösung erhitzt wird. — Einen Überblick über die Arbeit von FR. NEHER (ZEITSCHR. F. ANALYT. CHEM. **32**, 45; 1893) habe ich bereits auf Seite 54 gegeben. Ich möchte hier nur daran erinnern, dass die Fällung des Arsenpentasulfides in der Kälte ausserordentlich lange Zeit erfordert und schliesslich doch nicht quantitativ verläuft. Die von NEHER vorgenommenen Modifikationen (Anwendung von ausserordentlich grossen Salzsäuremengen und Eiskühlung) bedeuten dem älteren Verfahren von KOEHLER (l. c.) gegenüber einen Rückschritt. Andererseits kommt O. KOEHLER das Verdienst zu, zuerst in klarer und bestimmter Weise den Grundgedanken dieser Trennung von Arsen und Antimon ausgesprochen zu haben, wenn auch seine Versuche blos auf die dreiwertigen Formen dieser Elemente ausgedehnt wurden. Diese Umstände haben mich veranlasst, für die von mir ausgearbeitete Methode die Bezeichnung

Methode von O. Koehler

zu wählen und sie der als unbrauchbar erwiesenen, auch in Lehrbücher der analytischen Chemie aufgenommenen Methode von NEHER gegenüber zu stellen. — Anhangsweise sei erwähnt, dass FRIEDHEIM (LEITFADEN FÜR DIE QUANTITATIVE CHEMISCHE ANALYSE, 5. Auflage, 1897, Seite 217 und 218) das Arsen von Antimon durch Fällung als Pentasulfid aus warmer, stark salzsaurer Lösung trennt; doch lässt er das erhaltene Sulfid in Ammoniak lösen und nach der Oxydation mit Salpetersäure als $Mg_2P_2O_7$ fällen und zur Wägung bringen.

Ehe ich daran gehen konnte, die Versuche KOEHLER'S zu wiederholen und sie auf die Trennung von Arsen- und Antimonsäure auszudehnen, musste ich das Verhalten von stark salzsauren Antimonlösungen gegen Schwefelwasserstoff für sich allein durch

kennen lernen. — Um zu erfahren, wie gross die Salzsäure-Menge eben sein darf, um alles Antimon als Trisulfid in Lösung zu halten, wurden:

	Nr.	Sb_2O_3	
A.	151.	0,1955 gr	abgewogen,

mit 50 ccm Wasser und 150 ccm konzentrierter Salzsäure behandelt und eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung blieb innerhalb der angegebenen Zeit vollkommen klar, selbst nach einstündigem Stehen war keine Abscheidung von Antimontrisulfid wahrzunehmen.

Hierauf wurden noch 80 ccm Wasser zugegeben (150 ccm konzentrierte Säure und 130 ccm Wasser); jetzt zeigte sich die Abscheidung grosser Mengen von Trisulfid, welche aber beim Umrühren mit einem Glasstabe schliesslich bis auf eine ganz schwache Trübung wieder in Lösung gingen.

Nach Zugabe weiterer 20 ccm (150 ccm konzentrierte Säure und 150 ccm Wasser) schieden sich abermals grosse Mengen Trisulfid ab, die beim Umrühren nicht mehr verschwanden. Doch war die Fällung noch nicht quantitativ, da die sich über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit beim Zusammentreffen mit Wasser trübte.

B. Eine abgewogene Menge Sb_2O_3 wurde in 150 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 450 ccm verdünnt, eine Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei momentan rotes Arsentrisulfid ausfiel, absitzen lassen, filtriert, mit Schwefelwasserstoff- und reinem Wasser gut ausgewaschen, mit Alkohol dreimal abgesaugt und im Kohlensäurestrom zuerst bei 100–120° getrocknet und dann auf 240° C erhitzt:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2T_3 gefunden:	Sb_2T_3 berechnet:	Differenz:
152.	0.1453 gr	0,1691 gr	0,1696 gr	— 0,5 mgr

Im Filtrate liess sich weder durch Verdünnen mit Wasser noch durch Schwefelwasserstoff Antimon abscheiden.

Aus den beiden Versuchen geht hervor, dass aus einer Antimonoxydlösung, welche über 65% konzentrierte Salzsäure

enthält, kein Antimon gefällt wird, dass aber die Abscheidung desselben quantitativ verläuft, wenn der Verdünnungsgrad 2 Teile Wasser : 1 Teil konzentrierte Salzsäure beträgt.*)

Schon bei einem qualitativen Vorversuch hatte ich gefunden, dass sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte **Antimonpentachloridlösung,** die die Hälfte ihres Volumens konzentrierte Salzsäure enthielt, nicht ein gelb oder rot gefärbtes Sulfid, sondern eine feine grauweise Trübung ergab, welche offenbar nichts anderes als Schwefel sein konnte. Um über die dabei sich abspielenden Prozesse Aufklärung zu erhalten, wurde

A. eine abgewogene Menge Sb_2O_3 in Kalilauge und Weinsäure gelöst, mit Chlor (grösstenteils [vergl. Seite 32]) oxydiert, das Chlor durch zweimaliges Abdampfen auf die Hälfte des Volumens mit konzentrierter Salzsäure vertrieben; die schliesslich erhaltenen 100 ccm Antimonlösung mit Wasser auf 200 und mit konzentrierter Salzsäure auf 300 ccm aufgefüllt, auf 70° C erwärmt und anderthalb Stunden ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet; die Flüssigkeit blieb zuerst ganz klar, allmählich trübte sie sich, der abgeschiedene Schwefel nahm immer mehr zu, blieb aber gleichmässig in der Antimonlösung suspendiert. Hierauf wurde eine halbe Stunde lang stehen lassen, ohne dass eine Klärung oder ein Absitzen der Trübung erfolgte, sodann auf ein gewöhnliches Papierfilter filtriert und trotz zweimal wiederholter Filtration ein immer noch, wenn auch nur schwach getrübtes Filtrat erhalten. Die auf dem Filter zurückgebliebene, mit Salzsäure-Schwefelwasserstoffwasser und reinem Wasser gut ausgewaschene Substanz liess sich mit Schwefelkohlenstoff vollständig entfernen; ihre Natur war demnach als Schwefel festgestellt. — Um zu erfahren, ob der ausgeschiedene Schwefel nicht etwa Antimon einschliesse, wurde letzteres aus dem Filtrate nach dem Abstumpfen der grössten Menge Säure durch Ammoniak und halbstündigem

*) Eingehend hat die Gleichgewichtszustände bei der Einwirkung von Salzsäure auf Antimontrisulfid und bei der von Schwefelwasserstoff auf Antimontrichloridlösungen J. LANG (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. 1885, 18^2, 2714) untersucht.

Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden, filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, reinem Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Kohlensäurestrome auf 240° C erhitzt; dabei gingen noch geringe Mengen Schwefel flüchtig, das abgeschiedene Schwefelantimon enthielt also etwas Pentasulfid.

Nr.	Sb_2O_3	Sb_2S_3		
	abgewogen:	gefunden:	berechnet:	Differenz:
153.	0,3222 gr	0,3754 gr	0,3760 gr	— 0,6 mgr

Aus dem Resultate ist ersichtlich, dass aus der stark salzsauren Antimonsäurelösung kein Antimon gefällt wurde. —

Bei einem Parallelversuch

B. wurde der Schwefel auf ein Siebröhrchen filtriert, mit Wasser gut gewaschen und bei 105° C getrocknet und gewogen. Im klaren Filtrate wurde, wie vorher, das Schwefelantimon abgeschieden und zuerst bei 90° C getrocknet, dann auf 240° C im Kohlensäurestrom erhitzt und jedesmal gewogen:

Nr.	Sb_2O_3	Sb_2S_3		
	abgewogen:	getrocknet bei 90° C	erhitzt auf 240° C	berechnet:
154.	0,1365 gr	0,1654 gr	0,1590 gr	0,1593 gr

Addieren wir die Menge des bei 90° C getrockneten Sulfides und die Menge des abgeschiedenen Schwefels, so ergibt sich:

Schwefel:	Sb_2S_3	Summa:	Sb_2S_5 berechnet:	Differenz:
0,0306 gr	0,1654 gr	0,1960 gr	0,1896 gr	+ 6.4 mgr

Hieraus ist ersichtlich, dass bei 70° C die Antimonsäurelösung durch Schwefelwasserstoff z. T. reduziert wird*), wenn die Lösung grössere Mengen konzentrierter Salzsäure enthält. Denn das bei 90° C getrocknete Antimonsulfid entspricht dem theoretischen Werte für Sb_2S_3 besser als dem für Sb_2S_5. — Der Überschuss von 6,4 mgr gegenüber der theoretischen Menge Pentasulfid ist wohl darauf zurückzuführen, dass die schwefel-

*) O. KLENKER (l. c.) erreichte die vollständige Reduktion innerhalb vier Stunden bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäurelösungen mit einem Gehalt von 27,69% HCl.

wasserstoffhaltige Lösung längere Zeit an der Luft stehen gelassen wurde, also grössere Mengen Schwefelwasserstoff sich oxydierten.

Die Salzsäuremenge, welche erforderlich ist, um etwa gebildetes Schwefelantimon in Lösung zu halten, ist nach den Versuchen 151—154 zu 65 % (berechnet auf konzentrierte Salzsäure) gefunden worden.

Dagegen übt nach meinen Erfahrungen die Anwesenheit solcher Mengen **Chlorwasserstoffsäure** auf die **Fällung der Arsensäure keinen ungünstigen Einfluss** aus, solange nur die Lösung auf 60—70° C erwärmt wird; sie begünstigt dagegen bei der Abscheidung des Arsens als Trisulfid die Bildung von sulfarseniger Säure, weshalb die Resultate zu hoch ausfallen. In diesem Falle muss daher der erhaltene Niederschlag in Kalilauge wieder gelöst, mit Chlor oder Brom oxydiert und das Arsen als Pentasulfid bestimmt werden. Dies geschah bei der

Kontrolle der Koehler'schen Versuche.

Es wurden zu dem Zwecke As_2O_3 und Sb_2O_3 abgewogen, nach Zugabe einiger Tropfen Kalilauge (um die arsenige Säure in Lösung zu bringen) mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und mit 220 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Die erhaltene klare Lösung wurde, um Arsenverluste zu vermeiden, bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Es schied sich zwar nicht sofort, aber kaum eine Viertelminute nach begonnener Einwirkung des Gases weingelbes Arsentrisulfid ab. Nach einer Stunde wurde die Fällung unterbrochen, auf ein mit starker Salzsäure benetztes Filter filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser, das $^2/_3$ seines Volumens konzentrierte Salzsäure enthielt, solange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch reines Wasser nicht mehr getrübt wurde, schliesslich von der Salzsäure mit reinem Wasser befreit und in Kalilauge gelöst. Nach der Oxydation mit Brom wurde das Arsen als Pentasulfid gefällt und bestimmt; das dabei erhaltene Filtrat erwies sich als antimonfrei.

Das Filtrat von der Arsentrisulfidfällung wurde mit Ammoniak versetzt, um die grösste Menge Salzsäure unschädlich

zu machen, noch kürzere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Antimonsulfid filtriert, mit reinem Wasser gut gewaschen und im Kohlensäurestrom auf 240° C erhitzt.

Nr.	Abgewogen:		Berechnet:		Gefunden:	
	As_2O_3 (antimonfrei)	Sb_2O_3	As_2S_5	Sb_2S_3	As_2S_5	Sb_2S_3
155.	0,0094 gr	0,0846 gr	0,0147 gr	0,0987 gr	0,0150 gr	0,0990 gr
156.	0,1022 gr	0,0768 gr	0,1602 gr	0,0896 gr	0,1599 gr	0,0894 gr

Nr.	Differenz:	
	As_2S_5	Sb_2S_3
155.	+ 0,3 mgr	+ 0,3 mgr
156.	− 0,3 mgr	− 0,2 mgr

Hier würden sich auch die Versuche 90 und 91 einreihen lassen, die uns den Nachweis liefern, dass die Trennung auch quantitativ verläuft, wenn es sich nur um geringe Mengen Antimon und viel Arsen handelt.

Trennung der Arsen- und Antimonsäure.

Abgewogene Mengen As_2O_3 und Sb_2O_3 wurden in 10 ccm Weinsäure und überschüssiger Kalilauge gelöst, mit Chlor oxydiert, mit Salzsäure zweimal auf die Hälfte die Lösung abgedampft, die Flüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure im Überschuss (bei Versuch 157 ca. 65%, bei 158 dagegen bedeutend mehr) versetzt, anderthalb Stunden bei 70° C Schwefelwasserstoff eingeleitet, absitzen lassen und der rein zitronengelbe Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, das $^2/_3$ konzentrierte Salzsäure enthielt, von Antimon, mit reinem Wasser von Salzsäure und Schwefelwasserstoff und durch fünfmaliges Waschen mit Alkohol und 10mal wiederholtes Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel befreit, bei 110° C getrocknet und gewogen. Beim Versuche 158, wo (wie gesagt) grössere Mengen konzentrierter Salzsäure vorlagen, wurde dieselbe Erscheinung wie bei 125 und 126 (Seite 65) beobachtet, nämlich die Verflüchtigung und Wiederabscheidung von Schwefelarsen. — Im Filtrate wurde das Antimon abgeschieden (wie bei Versuch 153 und 154) und als Sb_2S_3 bestimmt.

Nr.	Abgewogen: As_2O_3 (antimonfrei)	Sb_2O_3	Berechnet: As_2S_5	Sb_2S_3	Gefunden: As_2S_5	Sb_2S_3
157.	0,0207 gr	0,1549 gr	0,0325 gr	0,1807 gr	0,0322 gr	0,1806 gr
158.	0,2359 gr	0,0908 gr	0,3697 gr	0,1059 gr	0,3700 gr	0,1056 gr

Nr.	Differenz: As_2S_5	Sb_2S_3
157.	— 0,3 mgr	— 0,1 mgr
158.	+ 0,3 mgr	0,3 mgr

Hier schliesst sich der Versuch an, welcher zur Ermittlung des Antimongehaltes der verwendeten arsenigen Säure ausgeführt wurde (Seite 3).

Aus diesem Versuche geht hervor, dass sich die Methode von KOEHLER sehr wohl auf Arsensäure und Antimonsäure ausdehnen lässt; dazu ist jedoch erforderlich, dass

1. das **Arsen** als **Arsensäure** vorliegen muss; andernfalls muss solche durch Oxydation mit Chlor oder Brom vorher hergestellt werden; denn
2. die Lösung muss **während der Fällung mit Schwefelwasserstoff auf 70° C** erhalten werden und würden sich dabei arsenige Säure verflüchtigen und dies Verluste zur Folge haben; Arsensäure zeigt diese Erscheinungen nicht.
3. Es müssen **mindestens 60% konzentrierte Salzsäure** in der Flüssigkeit enthalten sein, wenn **grössere Mengen Antimon** von kleineren Mengen Arsen getrennt werden sollen. Handelt es sich jedoch nur um 0,5% Antimon und weniger (der Rest Arsen), so genügt bereits ein Gehalt von 33% zur vollständigen Trennung (Versuche 104—130).
4. Der **Schwefelwasserstoff** muss **in lebhaftem Strome anderthalb Stunden** lang eingeleitet werden.
5. Der Niederschlag von Arsenpentasulfid muss solange mit Schwefelwasserstoffwasser, das 60% (bez. 30%) konzentrierte Salzsäure enthält, gewaschen werden, bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr getrübt wird.

Unter Einhaltung der genannten Bedingungen ist die vollständige Trennung und Bestimmung von Arsen und Antimon innerhalb 6 Stunden mit Leichtigkeit und ohne die geringsten Schwierigkeiten durchzuführen. Auch die Genauigkeit der gefundenen Resultate lässt nichts zu wünschen übrig.

METHODEN, WELCHE SICH AUF DIE FLÜCHTIGKEIT DES ARSENTRICHLORIDES GRÜNDEN.

Bereits SCHNEIDER und FYFE haben 1851 (JAHR.-BER. D. CHEM. **1851,** 630, 632) für gerichtliche Zwecke empfohlen, salzsaure Lösungen von arsenhaltiger Substanz („Bedingung ist nur, dass das Arsen als Sauerstoffverbindung vorliegt") zu erhitzen und in dem erhaltenen Destillat mittels Schwefelwasserstoff auf Arsen zu prüfen. — EMIL FISCHER hat diese in Vergessenheit geratene Methode wieder aufgenommen und derart vervollständigt, dass sie nicht blos in der gerichtlichen Chemie, sondern auch in der Mineralanalyse allgemeine Anwendung gefunden hat. E. FISCHER (LIEB. Ann. D. CHEM. U. PHARM. **208,** 182—195) nahm als Reduktionsmittel für Arsensäure Ferrochlorid und erhielt durch Erhitzen der Lösung mit diesem Salz und 20 %iger Salzsäure bei Anwendung von 1 gr As_2O_3 nach der vierten Destillation alles Arsen im Destillat, wo es durch Schwefelwasserstoff gefällt und als As_2S_3 gewichtsanalytisch oder nach dem Neutralisieren der Salzsäure mit neutralem Kaliumkarbonat jodometrisch besimmt wurde. Bei der Trennung von Antimon und Arsen enthielt das Destillat „allerdings sehr geringe, aber noch wägbare Mengen von Antimon, welche jedoch aus der stark salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden". Quantitativ gestaltet sich die Trennung beider Elemente, wenn das etwa antimonhaltige Destillat neuerdings der Destillation unterworfen wird; es gelang so 0,8 mgr As_2O_3 von 0,6 gr Sb vollständig zu scheiden.

F. HUFSCHMIDT (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. **1884, 17,** 2245—2248) destillierte das Arsen in einem Strome von

Chlorwasserstoffgas ab und führte damit die Trennung in einer einzigen Destillation zu Ende. Die arsenhaltige Flüssigkeit wird mit konzentrierter Salzsäure auf ca. 250 ccm gebracht, zuerst mit Chlorwasserstoff vollständig gesättigt und dann in einem lebhaften Strom dieses Gases abdestilliert. Es ist dann bereits in den ersten 50 ccm alles Arsen enthalten. — Als Vorlage wurde eine WOULFF'sche Flasche verwendet, die mit Wasser oder Kalilauge beschickt wird. — Antimon und Zinn blieben, für sich allein so behandelt, vollständig im Rückstand.

A. CLASSEN und R. LUDWIG (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. **1885, 18,** 1111—1114) ersetzten das von FISCHER und HUFSCHMIDT angewendete Ferrochlorid durch Eisenvitriol und nahmen an Stelle des Kühlers eine gut gekühlte Vorlage an.

Bei sämtlichen im folgenden aufgeführten Methoden erfolgt die Destillation im Chlorwasserstoffstrom; nur das Reduktionsmittel ist in jedem Falle ein anderes. So nahmen F. A. GOOCH und E. W. DANNER (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. **1892, 25,** Referat 87 und CHEM. NEWS **64,** 203 oder AMERIC. JOURN. OF SCIENCE **42,** 308—312) Jodwasserstoff oder Jodkalium, destillieren das Arsen rasch ab und bestimmen im Rückstand das Antimon mit Jod titrimetrisch.

F. A. GOOCH und J. K. PHELPS (ZEITSCHR. F. ANORGAN. CHEM. **7,** 123—126; CHEM. CENTRALBL. **1894,** VI², 626) reduzierten die Arsensäure mit Bromkalium und Salzsäure. Aus dem Destillate fällt jedoch Schwefelwasserstoff das Arsen sehr langsam; durch Zusatz von etwas salzsaurer Zinnchlorürlösung erzielt man indessen die sofortige Fällung als Trisulfid. Antimonsäure wird unter den gleichen Bedingungen ebenfalls reduziert, jedoch werden die geringen Mengen von Antimon (und Zinn), welche in das Destillat übergehen, nicht und ebenso wenig das Zinn, welches zur Vollendung der Reduktion der Arsensäure mit in die Vorlage gegeben wurde, unter den eingehaltenen Bedingungen durch Schwefelwasserstoff gefällt. — Die Destillation grösserer Mengen von Arsen geht mit Bromkalium bedeutend schneller von sich als mit Jodkalium, wahrscheinlich, weil sich in letzterem Falle schwer zersetzliche Niederschläge von Arsenjodid bilden.

CARL FRIEDHEIM und PAUL MICHAELIS (BERL. BER. D. D. ChEM. GES. **1895, 28,** 1414—1422) beobachteten, dass Arsensäure durch Methylalkohol nicht als solche esterifiziert, sondern zu arseniger Säure reduziert wird, welche sich dann in Form ihres Esters zu verflüchtigen scheint; dafür spricht der Umstand, dass das wasserfreie Destillat durch Schwefelwasserstoff nicht, wohl aber dann gefällt wird, wenn vorher durch Wasserzusatz eine Zersetzung eingeleitet wird. Zur Trennung ist mehrmalige Destillation erforderlich, die 2—3 Tage dauern kann

Die Methode von OSCAR PILOTY und ALFRED STOCK (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. **1897, 30**[2], 1649—1655) gründet sich auf die Beobachtung, dass aus einer siedenden Arsenlösung (mag das Arsen nun in drei- oder fünfwertiger Form vorliegen) bei gleichzeitigem Einleiten von **Schwefelwasserstoff** und Chlorwasserstoffgas kein Schwefelarsen ausgefällt wird, vielmehr sich (wahrscheinlich als Trichlorid) in kurzer Zeit vollständig verflüchtigt. Mit Hilfe des von ihnen angegebenen Apparates kann man mit Leichtigkeit Arsen von Antimon (und wohl auch von Zinn) trennen. Die Lösung der Salze in konzentrierter Salzsäure wird in einem Rundkolben zum Sieden erhitzt; derselbe ist verschlossen durch einen Kork mit 2 Bohrungen; durch die eine führt ein verlängertes T-Rohr bis auf den Boden des Kolbens, in die andere wird das Rohr gesteckt, welches die Destillationsprodukte in die Vorlage überführt. Durch die beiden Öffnungen des T-Rohres wird Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff geleitet, die Gaszufuhr durch Klemmschrauben geregelt. Als Vorlage dient ein einfacher „ERLENMEYER-Kolben, bedeckt mit einem Uhrglas, durch dessen Bohrung das Zuleitungsrohr geführt wird, welches unter dem Niveau der Beschickung, d. h angesäuerten Wassers mündet. Die Vorlage muss gut mit Eis gekühlt werden. — Man verdrängt die Luft aus dem ganzen Apparate durch einen energischen Chlorwasserstoffstrom und leitet erst, nachdem alle Teile des Apparates die Temperatur des Dampfes angenommen haben, Schwefelwasserstoff — in der Sekunde nicht mehr als 2 kleine Blasen — ein. Innerhalb einer halben bis $^3/_4$ Stunden destilliert man bis auf wenige ccm ab, das in der Vorlage als flockiges As_2S_3 gefällte Arsen wird abfiltriert, und da es „trotz anhaltenden Auswaschens mit

Schwefelkohlenstoff stets mehrere Prozente zuviel Arsen" enthält, in Kalilauge gelöst, mit Brom oxydiert und als As_2S_5 gewogen. Aus der im Kolben zurückbleibenden Antimonlösung fällt man mit Schwefelwasserstoff und wägt als Sb_2S_3.

MARTIN ROHMER (BERL. BER. D. D. CHEM. GES. **1901, 34**[1], 33) schlug zur Reduktion schweflige Säuren vor; zur Beschleunigung der Operation dient Bromwasserstoffsäure. Das Antimon des Rückstandes kann nach dem Vordrängen des überschüssigen Schwefeldioxydes durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Erhitzen im Kohlensäurestrom nach PAUL als Sb_2S_3 gewichtsanalytisch oder aber auch massanalytisch bestimmt werden. Das Destillat wird unter Anwendung des Rückflusskühlers unter Durchleiten von Kohlensäure erhitzt und die schweflige Säure vertrieben; erst dann lässt sich das Arsen als Trisulfid fällen; es enthält aber noch Schwefel und muss mit siedendem Schwefelkohlenstoff gewaschen werden.

Von den aufgeführten Methoden habe ich die von FISCHER (CLASSEN-LUDWIG) und PILOTY-STOCK zum Gegenstand meiner Untersuchungen gemacht, da beide auch in die Lehrbücher der analytischen Chemie Aufnahme gefunden haben.

DIE METHODE
von **E. FISCHER** (CLASSEN-LUDWIG).

Als Reduktionsmittel wählte ich nach CLASSEN-LUDWIG (l. c.) reinen **Eisenvitriol,** als Kühlapparat einen LIEBIG'schen Kühler (analog E. FISCHER); als Destilliergefäss fand eine tubulierte **Retorte** Verwendung, deren Hals unter einem Winkel von 120° abgebogen war. Die Dämpfe gelangten durch den mit Vorstoss versehenen Kühler in eine VOLHARD'sche Vorlage, welche mit Wasser gerade bis zum Abschluss der kommunizierenden Gefässe gefüllt war. — Bei dem ersten Versuche wurde zur Verhinderung des Siedeverzuges Wasserdampf durch den Tubulus der Retorte eingeleitet; da sich jedoch dadurch die Destillation sehr verzögerte, wurde davon Abstand genommen

und grössere Glasscherben verwendet, welche ihren Zweck vollständig erfüllten. Die Retorte wurde an der Biegungsstelle mit einer Klammer festgehalten, um zu verhindern, dass während des Siedens eine Lockerung der Verbindung mit dem Kühler eintrete. Sie trug ausserdem 3 Marken für die Volumina von 140, 90 und 40 ccm.

Die

Vorversuche

bezweckten, Aufklärung über die Flüchtigkeit des Arsen- und Antimontrichlorides, bez. über die Einwirkung von Ferrosulfat auf Arsensäure und Antimonsäure für sich allein zu geben.

A. Es wurde As_2O_3 in die Retorte abgewogen, in einigen Tropfen Kalihydrat gelöst, bis zur Marke: 140 ccm mit konzentrierter Salzsäure aufgefüllt und das erste Mal bis auf 90 ccm das zweite Mal bis auf 40 ccm herabdestilliert und jede Fraktion wurde für sich aufgefangen. Hierauf füllte ich mit konzentrierter Salzsäure auf 140 ccm auf und erhielt abermals 2 Fraktionen von je 50 ccm. Sämtliche Destillate wurden mit Wasser auf 350 ccm mit Wasser verdünnt und eine Stunde mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es zeigte sich nun, dass alles Arsen bereits in den beiden ersten Fraktionen enthalten sein musste, da die bei der zweiten Destillation erhaltenen nicht einmal mehr eine Gelbfärbung oder Trübung von Arsentrisulfid zeigten. Die Hauptmenge das Arsens war bereits mit den ersten 50 ccm übergegangen, die zweite Fraktion lieferte nur mehr eine geringe Menge Schwefelarsen. — Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser stark verdünnt und eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtriert, mit Wasser und heissem Alkohol gut ausgewaschen und bei 90° C getrocknet; der Niederschlag war Antimontrisulfid, herrührend von dem der arsenigen Säure beigemengten Antimonoxyd, und entsprach dem Seite 3 ermittelten Gehalte.

	Abgewogen:		Berechnet:		Gefunden:		Differenz:	
Nr.	As_2O_3 (antimonfrei)	Sb_2O_3 (beigemengt)	As_2S_3	Sb_2S_3	As_2S_3	Sb_2S_3	As_2S_3	Sb_2S_3
159	0,1418 gr	0,0004 gr	0,1763 gr	0,0005 gr	0,1760 gr	0,0005 gr	—0,3mgr	+0—

Es waren aus den ersten 50 ccm: 0,1707 gr As_2S_3,
aus den zweiten 50 ccm: 0,0053 gr As_2S_3,
also in Summa: 0,1760 gr As_2S_3 gefällt worden.

Die Fällung des Arsens war aus verdünnter Lösung erfolgt, um die Bildung von Sulfhydrat hintanzuhalten.

B. Derselbe Versuch wurde mit einem Sb_2O_3 angestellt. Nach dem Abdestillieren von 100 ccm liess sich im Destillate, welches stark mit Wasser verdünnt worden war, mit Schwefelwasserstoff nur eine schwach gelbe Färbung erhalten. Das Antimon im Rückstande wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und als schwarzes krystallinisches Trisulfid zur Wägung gebracht.

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
160.	0,0970 gr	0,1129 gr	0,1132 gr	— 0,3 mgr

Demnach ist beim Destillieren von Antimonlösungen unter den gewählten Bedingungen eine Verflüchtigung von nachweisbaren Mengen von Antimon ausgeschlossen.

C. Eine abgewogene Menge As_2O_3 wurde mit Salpetersäure oxydiert, in Kalilauge gelöst, in die Retorte gegeben und mit Wasser auf 40 ccm verdünnt, 100 ccm konzentrierte Salzsäure und 25 gr gepulverter Eisenvitriol hinzugefügt, 100 ccm abdestilliert und nach Zugabe von 5 gr Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierter Salzsäure abermals destilliert. Erst das 4. Destillat erwies sich als arsenfrei; doch nahmen die vorgenommenen 3maligen Destillationen insgesamt nur 3 Stunden in Anspruch. In den Destillaten wurde nach der Verdünnung auf das 5fache des Volumens das Arsen als Trisulfid gefällt, im Rückstande das Antimon abgeschieden.

	Abgewogen:		Berechnet:		Gefunden:	
Nr.	As_2O_3 (antimonfrei)	Sb_2O_3	As_2S_3	Sb_2S_3	As_2S_3	As_2S_3
161.	0,2635 gr	0,0008 gr	0,3276 gr	0,0009 gr	0,3277 gr	0,0010 gr

Differenz:		
Nr.	As_2S_5	Sb_2S_3
161.	— 0,1 mgr	+ 0,1 mgr

D. Der gleiche Versuch wurde mit Antimonsäure, hergestellt durch Oxydation von Sb_2O_3 mit Salpetersäure, ausgeführt. In dem erhaltenen Destillat (100 ccm) liess sich nach starker Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff kein

Antimon nachweisen; nicht einmal eine Färbung war festzustellen. — Im Rückstand war somit sämtliches Antimon enthalten; dasselbe wurde darin bestimmt:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	berechnet:	Differenz:
162.	0,2222 gr	0,2590 gr	0,2593 gr	— 0,3 mgr

Demnach ist bei der Destillation nach E. FISCHER ein Übergehen von Antimon ins Destillat nicht zu befürchten.

Bei dem

eigentlichen Versuche

wurden abgewogene Mengen As_2O_3 und Sb_2O_3 zweimal mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, mit etwas Kalilauge in die Retorte gespült und nach Zugabe von 25 gr Eisenvitriols und 100 ccm konzentrierter Salzsäure destilliert; auch hier liess sich im dritten Destillate noch etwas Arsen nachweisen, das vierte war jedoch vollständig arsenfrei. Die Fällung und Bestimmung des Arsens und des Antimons erfolgte in der üblichen Weise als As_2S_3, bez. Sb_2S_3.

	Abgewogen:		Berechnet:		Gefunden:	
Nr.	As_2O_3 (antimonfrei)	Sb_2O_3	As_2S_3	Sb_2S_3	As_2S_3	Sb_2S_3
163.	0,1180 gr	0.0473 gr	0,1467 gr	0,0559 gr	0,1469 gr	0,0561 gr
164.	0,0199 gr	0,1477 gr	0,0247 gr	0,1724 gr	0,0246 gr	0,1720 gr

	Differenz:	
Nr.	As_2S_3	Sb_2S_3
163.	+ 0,2 mgr	+ 0,2 mgr
164.	— 0,1 mgr	0,4 mgr

Wie aus den gefundenen Zahlen ersichtlich ist, lässt die Genauigkeit dieser Methode nichts zu wünschen übrig. Der einzige Übelstand ist höchstens der, dass zur vollständigen Verflüchtigung grösserer Arsenmengen eine mehrmalige Destillation erforderlich ist; wie bereits erwähnt, dauert dieselbe, viermal ausgeführt, aber nur 3 Stunden. Zudem kann aus dem verdünnten Destillat und Rückstand sowohl Arsen und Antimon in einer Form abgeschieden werden, welche sich ohne besondere Schwierigkeiten verhältnismässig

rasch zur Wägung bringen lassen. Der Umstand endlich, dass die Anwesenheit grösserer Mengen von Ferro- und Ferrisalz bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff die Abscheidung von grösseren Quantitäten Schwefel verursacht, kommt nicht in Betracht, weil sich dieselben bei dem Erhitzen des Antimonsulfides im Kohlensäurestrom auf 250° C ohne Schwierigkeiten verflüchtigen lassen.

DIE METHODE
von O. PILOTY und A. STOCK.

L. GMELIN (Notiz in dem „HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE“ von LEOPOLD GMELIN, herausgegeben von KRAUT und HILGER, 6. Auflage, 1897, 2 II, 585) beobachtete, dass sich das Arsentrisulfid mit kochender konzentrierter Salzsäure zersetzt und der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff mit dem Arsentrichlorid in der Vorlage wieder Schwefelarsen rückbildet. Die Mitteilung NEHER'S über das Auftreten „einer gelben Wolke von Arsentrisulfid“ beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark salzsaure Arsensäurelösungen ist bereits Seite 64 richtig gestellt worden.

Zur Ausführung der Versuche bediente ich mich des von PILOTY angegebenen Rundkolbens mit derselben Gaszu- und ableitung; Chlorwasserstoff erhielt ich durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in rauchende Salzsäure; um den Gang des Gasstromes überwachen zu können, strich derselbe durch eine mit rauchender Salzsäure beschickte Waschflasche. Als Vorlage dienten zwei ERLENMEYER-Kolben; in dem ersten mündete das Destillationsrohr über, im zweiten unter dem Niveau des als Beschickung benützten schwach sauren Wassers. Als letzte Verbesserung wurde, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem letzten Kolben in den ersten zu vermeiden, durch den Kork der ersten Vorlage ein Steigrohr eingeführt, das unter dem Niveau der Flüssigkeit mündete. Beide Kolben wurden mit Schnee- und Eiswasser gut gekühlt. — Es ist unbedingt erforderlich, bis auf wenige ccm abzudestillieren (sich also genau an die Anleitung von PILOTY und STOCK zu halten); so war ein Versuch als misslungen zu betrachten, als die Destillation

nach dem Abdampfen auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens unterbrochen wurde und sogleich nach der Unterbrechung der Gaszufuhr sich der ganze Kolben, sowie das Destillationsrohr mit einer dicken Kruste von Schwefelarsen bedeckte. — Dagegen ist es nicht nötig, den Schwefelwasserstoff in so langsamem Strome zuzuführen. Ich erhielt selbst bei 4 Gasblasen pro Sekunde in einer einzigen Destillation alles Arsen im Destillat. PILOTY und STOCK halten es für notwendig, das im Destillat gefällte Schwefelarsen, statt es direkt zur Wägung zu bringen; noch einmal zu lösen, zu oxydieren und als $As_2 S_5$ abzuscheiden und zu bestimmen, da nach ihren Untersuchungen die direkt gefällte Schwefelverbindung trotz mehrmaliger Extraktion mit Schwefelkohlenstoff zu hohe Resultate ergab. Ob dieser Überschuss auf die Bildung von Sulfhydrat zurückzuführen ist oder einer geringen Beimengung von Pentasulfid zugeschrieben werden muss, ist eine Frage, welche noch zu entscheiden wäre. — Bestätigen kann ich ferner die Beobachtung, dass „die milchige Trübung von Schwefel im Kolben" allmählich verschwindet, indem sich der Schwefel grösstenteils verflüchtigt und in der Vorlage (namentlich in der zweiten) wieder ausscheidet.

Die

Vorversuche

wurden zuerst mit Arsen oder Antimon für sich ausgeführt.

A. In den Rundkolben wurde $As_2 O_3$ abgewogen, in einigen Tropfen Kalilauge gelöst und 120 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. In den beiden Vorlagen befanden sich — auch bei allen folgenden Versuchen — je 10 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm Wasser. Nachdem mit Chlorwasserstoff alle Luft aus dem Apparat verdrängt und dieser genügend heiss geworden war, wurde ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Arsentrisulfid bedeckte in der ersten Vorlage als gelber Überzug die Wände, in der zweiten machte sich nur noch eine schwach gelbe Trübung bemerkbar. Nach dem Abdestillieren bis auf ca. 10 ccm wurde die Flamme entfernt, und im selben Augenblicke die Verbindung mit der Vorlage unterbrochen. Aus den ERLENMEYER-Kolben wurde das $As_2 S_3$ herausgespült, das an den Wänden und Glasröhren

Befindliche in Ammoniak gelöst und zur Hauptmasse gegeben, noch eine halbe Stunde mit Schwefelwasserstoff gefällt, auf ein gewöhnliches Filter filtriert, in Kalilauge gelöst, mit Brom oxydiert und als As_2S_5 abgeschieden und bestimmt.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
165.	0,0871 gr	0,1364 gr	0,1365 gr	— 0,1 mgr

Der Rückstand im Kolben wurde mit Wasser verdünnt und eine Stunde mit Schwefelwasserstoff gefällt; die Lösung war schwach orange gefärbt; d. h. das Antimon, welches dem als Ausgangsmaterial verwendeten Arsentrioxyd beigemengt war, war nicht mit überdestilliert.

B. Derselbe Versuch wurde mit Arsensäure angestellt. Zu 40 ccm Lösung wurden 120 ccm konzentrierte Salzsäure gegeben und die Destillation, wie vorher bei 165, ausgeführt. Die Schwefeltrübung, die sich zuerst im Destillationskolben bemerklich gemacht, verschwand allmählich ganz. um in der 1., hauptsächlich aber in der 2. Vorlage wieder zum Vorschein zu kommen. Der Rückstand im Kolben trübte sich nach der Verdünnung mit Wasser infolge der Ausscheidung von Antimonsulfid; dagegen war das Filtrat vom Arsenpentasulfid vollständig antimonfrei.

Nr.	As_2O_3 (antimonfrei) abgewogen:	As_2S_5 gefunden:	As_2S_5 berechnet:	Differenz:
166.	0,0796 gr	0,1243 gr	0,1246 gr	— 0,3 mgr

C. Eine abgewogene Menge Sb_2O_3 wurde in den Rundkolben gegeben und 30 ccm Wasser und 150 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt; nach der Destillation konnte im Destillat kein Antimon nachgewiesen werden. Im Rückstand wurde nach starker Verdünnung mit Wasser das Antimon als Trisulfid gefällt und nach dem Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 250° gewogen:

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
167.	0,0739 gr	0,0860 gr	0,0862 gr	— 0,2 mgr

D. Antimonsäure, erhalten durch Oxydation von Sb_2O_3 mit Salpetersäure, wurde im Rundkolben abdestilliert. Auch hier liess sich im Destillat kein Antimon nachweisen. Das Antimon im Rückstande wurde mit Schwefelwasserstoff als rot gefärbtes Sulfid gefällt, das nur geringe Mengen Pentasulfid enthielt, da sich ein wenig Schwefel beim Erhitzen auf 250° C im Kohlensäurestrom verflüchtigte; es war somit Reduktion eingetreten; vergl. Seite 72 und 73 (Versuche 153 und 154).

Nr.	Sb_2O_3 abgewogen:	Sb_2S_3 gefunden:	Sb_2S_3 berechnet:	Differenz:
168.	0,0998 gr	0,1162 gr	0,1165 gr	— 0,3 gr

Bei dem

eigentlichen Versuche

wurde die Destillation eines Gemenges von Arsen- und Antimonsäure, erhalten durch Oxydation von As_2O_3 und Sb_2O_3 mit Salpetersäure, unter den angegebenen Bedingungen ausgeführt. Das Arsensulfid der Vorlage wurde in Kalilauge gelöst, mit Brom oxydiert, letzteres mit Ammoniak verdrängt und Arsenpentasulfid gefällt; das dabei erhaltene Filtrat erwies sich als antimonfrei. — Das im Rückstand gebliebene Antimon wurde als Sulfid von der Färbung des roten Sb_2S_3 gefällt und der erhaltene Niederschag im Kohlensäurestrom auf 250° C erhitzt.

Nr.	Abgewogen:		Berechnet:		Gefunden:	
	As_2O_3 (antimonfrei)	Sb_2O_3	As_2S_5	Sb_2S_3	As_2S_5	Sb_2S_3
169.	0,1352 gr	0,0287 gr	0,2119 gr	0,0335 gr	0,2117 gr	0,0334 gr
170.	0,0793 gr	0,0922 gr	0,1243 gr	0,1076 gr	0,1239 gr	0,1078 gr

Nr.	Differenz:	
	As_2S_5	Sb_2S_3
169.	— 0,2 mgr	— 0,1 mgr
170.	— 0,4 mgr	+ 0,2 mgr

Auch diese Methode eignet sich nach den gemachten Versuchen vorzüglich zur quantitativen Trennung von Arsen und Antimon. Der einzige Übelstand ist höchstens der, dass das Arsen in einer Form erhalten wird, die sich nicht sofort

zur Wägung eignet, dass es also erst auf einem Umwege bestimmt werden kann; doch erfordert die Oxydation des Trisulfides nicht allzu lange Zeit, zudem ist die Bestimmung als As_2S_5 genauer als diejenige in Form von As_2S_3, da ungünstige und unrichtige Resultate, welche sich bei der Fällung von Arsentrisulfid infolge der Bildung von sulfarseniger Säure leicht erhalten lassen, bei Einhaltung der gegebenen Bedingungen vollständig ausgeschlossen sind. Dann hat dieses elegante Verfahren den grossen Vorzug, sich **in einer einzigen Operation,** die nur **wenig Zeit** erfordert, ausführen zu lassen. Die ganze Destillation dauert höchstens $^5/_4$, meist aber nur $^3/_4$ Stunden.